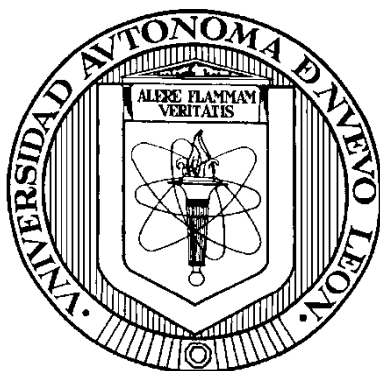


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE VITRIFICACIÓN DEL
SISTEMA $\text{BaO-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$, CON ADICIONES DE Al_2O_3 Y B_2O_3 , PARA LA
GENERACIÓN DE PRECURSORES DIELECTRICOS.**

Por

EDUARDO RAMIREZ BLANCO

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS
con Orientación en
Química de los Materiales**

Marzo, 2015

**DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE VITRIFICACIÓN DEL
SISTEMA BaO-TiO₂-Nb₂O₅, CON ADICIONES DE Al₂O₃ Y B₂O₃, PARA LA
GENERACIÓN DE PRECURSORES DIELECTRICOS.**

Aprobación de la Tesis:

Dr. Juan Jacobo Ruiz Valdés
Director de Tesis/Presidente

Dra. Anabel Álvarez Méndez

Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega

Dra. Lorena Leticia Garza Tovar

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez
Sub-Directora de Estudios de Postgrado

Dedico este trabajo a mi
familia que ha sido un apoyo
incondicional.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Juan Jacobo Ruiz Valdés asesor de mi tesis. Así como a las Dras. Anabel Álvarez Méndez, Salome de la Parra, Lorena Leticia Garza Tovar y Bertha Alicia Vázquez Méndez por sus valiosas sugerencias e interés durante la realización del presente trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico para la realización de mis estudios (beca N° 55632), y por proporcionar financiamiento para la realización del proyecto.

A la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ) por permitirme el uso de sus equipos y su invaluable ayuda en el desarrollo de este estudio.

A mi familia porque todos y cada uno han sido mis pilares en cada momento, en general pero sin demeritar, a todas las personas que contribuyeron de alguna manera en la realización de este trabajo.

RESUMEN

Eduardo Ramírez Blanco

Fecha de graduación: Marzo 2015

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: Determinación de las condiciones de vitrificación del sistema BaO-TiO₂-Nb₂O₅, con adiciones de Al₂O₃ y B₂O₃, para la generación de precursores dieléctricos.

Número de páginas: 129

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con orientación en Química de los Materiales.

Área de Estudio: Química de los Materiales.

Propósito y Método de estudio: Este estudio se ha basado en la determinación de las condiciones de vitrificación del sistema óxido: BaO-TiO₂-Nb₂O₅ con adiciones de Al₂O₃ y -B₂O₃. Este método representa una alternativa para la obtención de fases cristalinas de titanato de niobio, que presenten propiedad dieléctrica, ya que estas fases cristalinas contribuyen al desarrollo vitrocerámico dieléctrico dentro de la industria de la electrónica. Para la caracterización del vidrio y la posterior caracterización del vitrocerámico se utilizaron las técnicas de DRX, ATD y espectroscopia de impedancia, cuyos datos obtenidos se utilizaron para obtener un vidrio estable y someterlo a un tratamiento térmico adecuado para la producción y el control de la cristalización del vitrocerámico, así como también para determinar las fases cristalinas presentes.

Conclusiones y contribuciones: Se obtuvieron vidrios estables en el rango de composición (en% peso) 50BaO-25Nb₂O₃-25TiO₂ con adiciones del 5, 10, 15 y 20% en peso de B₂O₃, mediante un tratamiento térmico a 1450°C por 2 horas para producir un material homogéneo, dado que se obtuvieron vidrio estables solo con la adición de B₂O₃ se optó por omitir el Al₂O₃. Posteriormente, se realizaron tratamientos térmicos a los vidrios estables, para inducir su cristalización controlada. Las propiedades dieléctricas de los vitrocerámicos producidos fueron medidas por espectroscopia de impedancia.

FIRMA DEL ASESOR:

Dr. Juan Jacobo Ruiz Valdés

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Eduardo Ramírez Blanco

Candidato al grado de
Maestría en ciencias con Orientación en Química de los Materiales

Tesis: **DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE VITRIFICACIÓN DEL SISTEMA BaO-TiO₂-Nb₂O₅, CON ADICIONES DE Al₂O₃ Y B₂O₃, PARA LA GENERACIÓN DE PRECURSORES DIELECTRICOS.**

Campo de estudio:

Biografía:

Datos personales: Nacido en Monclova, Coahuila el 6 de marzo de 1984, hijo de Eduardo Ramírez del Castillo y Juana Blanco de Ramírez.

Educación: Egresado de la Universidad Autónoma de Coahuila, grado obtenido Ingeniero químico en 2009.

Experiencia profesional: Empleado en el sector privado desde diciembre del 2012 en el Grupo Industrial Saltillo en el sector hogar como supervisor de la planta Esvimex y responsable de la tecnología de aplicación de esmaltes en la planta de Enasa.

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 El vidrio	4
1.2 El desarrollo de la elaboración del vidrio	5
1.3 Cristalización del vidrio	8
1.3.1 Cristalización en volumen	11
1.3.2 Nucleación	11
1.3.2.1 Nucleación homogénea	12
1.3.2.2 Nucleación heterogénea	15
1.3.3 Velocidad del crecimiento del cristal	17
1.4 Vitrocerámicos	19
1.5 Dieléctricos	21
1.5.1 Almacenamiento de energía	22
1.5.2 Ruptura dieléctrica	23
1.5.2.1 Ruptura intrínseca	23
1.5.2.2 Ruptura térmica	24
2. ANTECEDENTES	25
2.1 Inicios del titanato de bario	25
2.2 Métodos alternativos para la obtención de titanato de bario	26

2.3 Generación de materiales dieléctricos	28
2.4 Incremento de la propiedad dieléctrica con la sinterización y fases cristalinas específicas	30
3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	37
3.1 Objetivo general	37
3.1.1 Objetivos específicos	38
3.2 Aportaciones	39
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	40
4.1 Materias primas	42
4.2 Preparación y caracterización del material vitrocerámico	43
4.2.1 Preparación de muestras vítreas	43
4.2.2 Análisis térmico diferencial	45
4.2.3 Prensado	48
4.2.4 Análisis térmico secundario	49
4.2.5 Análisis por difracción de rayos-X en polvos	50
4.2.6 Pruebas de resistencia al ataque químico	52
4.2.7 Propiedades dieléctricas	53
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	55
5.1 Resistencia al ataque químico de materiales vítreos	94
5.2 Propiedades dieléctricas	97

6. CONCLUSIONES	105
6.1 Prospectiva	107
7. REFERENCIAS	108

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
1. Condiciones empleadas para las pruebas de resistencia al ataque químico.	53
2. Composiciones en por ciento mol para la vitrificación de la fase de $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$	53
3. Composición en por ciento mol con cristalización total	58
4. Composiciones en por ciento mol con vitrificación incipiente	63
5. Composiciones con adición de B_2O_3 vaciado en agua destilada fría	71
6. Resistencia química de los vidrios en medio neutro	95
7. Resistencia química de los vidrios en medio ácido (HCl 1N)	96
8. Resistencia química de los vidrios en medio básico (NaOH 1N)	96
9. Propiedades dieléctricas de los vitrocerámicos investigados	99

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Efecto de la temperatura sobre la entalpia de un formador de vidrio	9
2. Etapas de la cristalización de un vidrio	10
3. Variación de la energía libre de nucleación en función del radio de los núcleos cristalizados	14
4. Variación de la velocidad de nucleación y del crecimiento del cristal con la temperatura	18
5. Tratamiento térmico en un proceso de producción de vitrocerámicos	20
6. Diagrama de flujo del proceso de experimentación	41
7. Crisoles de platino	45
8. Horno Lindenberg-Blue M de alta temperatura (1500°C) para fusión de vidrio	45
9. Molde de acero inoxidable	45
10. Vaso de peltre de 2l	46
11. Analizador térmico ATD-TGA	48
12. Prensa Carver 4350-L	49
13. Horno eléctrico Vulcan 3-550	50
14. A) Difractómetro de rayos-X en polvos SIEMEN D-5000, B) Goniómetro	51
15. Espectrómetro de impedancia HP 4228	54
16. Circuito equivalente con un capacitor	54
17. Imagen fotográfica de la muestra 1 con la composición 71.42% de BaO y 28.58% de N ₂ O ₅	56

18. Difractograma de la muestra 1	56
19. Diagrama de fases binario BaO-Nb ₂ O ₅	57
20. Imagen fotográfica de la muestra 2 con composición de 62%BaO y 38% Nb ₂ O ₅	58
21. Difractograma de la muestra 2	59
22. Imagen fotográfica de la muestra 15 a) Vista superior, b) Vista inferior, c) Vista lateral	61
23. Imagen fotográfica de la muestra 32 con subenfriamiento en agua destilada	61
24. Imagen fotográfica a) muestra 32 con adición de 5% peso de B ₂ O ₃ , b) muestra 37 con adición del 10% en peso de B ₂ O ₃	62
25. Imagen fotográfica de la muestra 16 a) Vista superior, b) Vista inferior y c) Vista lateral	64
26. Imagen fotográfica de la muestra 19 a) Vista superior, b) Vista inferior y c) Vista lateral	65
27. Imagen fotográfica de la muestra 18: Masa vítrea con fase cristalina en color blanco	65
28. Imagen fotográfica de la a) Muestra 41: 20% peso de B ₂ O ₃ y 5% Al ₂ O ₃ ; b) Muestra 43: 20% en peso de B ₂ O ₃ y 15% de Al ₂ O ₃	66
29. Imagen fotográfica de la muestra 42: 20% en peso de B ₂ O ₃ y 20% en peso de Al ₂ O ₃	67
30. Influencia del contenido en porcentaje peso de Nb ₂ O ₅ sobre la vitrificación del sistema BaO-Nb ₂ O ₅ -TiO ₂ -B ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	68
31. Influencia del contenido en porcentaje peso de B ₂ O ₃ como formador de red vítrea del sistema de BaO-Nb ₂ O ₅ -TiO ₂ -B ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	69
32. Influencia del contenido de los formadores (B ₂ O ₃ y Al ₂ O ₃) de red vítrea en el sistema BaO-Nb ₂ O ₅ -TiO ₂ -B ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	70
33. Imagen fotográfica de la muestra libre de cristales; a) Muestra 31, b) Muestra 30, c) Muestra 25 y d) Muestra 29	71

34. Los patrones de difracción con diferentes adiciones de B_2O_3	72
35. Termogramas de los vidrios obtenidos mostrando eventos de cristalización y fusión	73
36. Imagen fotográfica de las pastillas con una adición del 5% en peso de B_2O_3 ; a) $T=700^{\circ}C$, b) $T=1040^{\circ}C$	74
37. Difractograma de la muestra con la adición del 5% en peso de B_2O_3 a la temperatura de cristalización ($700^{\circ}C$) y a la temperatura de fusión incipiente ($1040^{\circ}C$)	76
38. Imágenes fotográficas de las pastillas con una adición del 10% en peso de B_2O_3 ; a) $T=690^{\circ}C$, b) $T=990^{\circ}C$	77
39. Difractogramas con la adición del 10% en peso de B_2O_3 a la temperatura de cristalización ($690^{\circ}C$) y a la temperatura de fusión incipiente ($1040^{\circ}C$)	78
40. Imagen fotográfica de la pastilla con una adición del 15% en peso de B_2O_3 ; a) $T=710^{\circ}C$, b) $T=1010^{\circ}C$	79
41. Difractogramas con la adición del 15% en peso de B_2O_3 a la temperatura de cristalización ($710^{\circ}C$) y a la temperatura de fusión incipiente ($1010^{\circ}C$)	80
42. Imagen fotográfica de la pastilla con una adición del 20% en peso de B_2O_3 ; a) $T=725^{\circ}C$, b) $T=850^{\circ}C$ y c) $T=1050^{\circ}C$	81
43. Difractograma con la adición del 20% en peso de B_2O_3 a la temperatura de cristalización ($725^{\circ}C$) y a las temperaturas de fusión incipientes ($850^{\circ}C$ y $1010^{\circ}C$)	82
44. Imagen fotográfica de la pastilla con la adición del 5% en peso de B_2O_3 ; a) $T=800^{\circ}C$, b) $T=900^{\circ}C$, c) $T=1000^{\circ}C$ y d) $T=1100^{\circ}C$	83
45. Difractogramas con la adición del 5% en peso de B_2O_3 a las temperaturas de 800, 900, 1000, $1100^{\circ}C$	84
46. Imagen fotográfica de la pastilla con la adición del 10% en peso de B_2O_3 ; a) $T=800^{\circ}C$, b) $T=900^{\circ}C$, c) $T=1000^{\circ}C$ y d) $T=1100^{\circ}C$	85
47. Difractogramas con la adición del 10% en peso de B_2O_3 a las temperaturas de 800, 900, 1000, $1100^{\circ}C$	86

48. Imagen fotográfica de la pastilla con la adición del 15% en peso de B_2O_3 ; a) $T=800^{\circ}C$, b) $T=900^{\circ}C$, c) $T=1000^{\circ}C$ y d) $T=1100^{\circ}C$	87
49. Difractogramas con la adición del 15% en peso de B_2O_3 a las temperaturas de 800, 900, 1000, $1100^{\circ}C$	89
50. Imagen fotográfica de la pastilla con la adición del 20% en peso de B_2O_3 ; a) $T=800^{\circ}C$, b) $T=900^{\circ}C$, c) $T=1000^{\circ}C$ y d) $T=1100^{\circ}C$	90
51. Difractogramas con la adición del 20% en peso de B_2O_3 a las temperaturas de 800, 900, 1000, $1100^{\circ}C$	91
52. Diagrama de fases ternario $BaO-Nb_2O_3-TiO_2$	93
53. Diagrama de fases ternario $BaO-B_2O_3-TiO_2$	93
54. Microscopia óptica de la muestra 29 con la adición de 20% en peso de B_2O_3 ; a) Vista sin aumento, b-c) Vista con un aumento de 20x	100
55. Microscopia óptica de la muestra 31 con una adición del 5% en peso de B_2O_3 ; a) Vista sin aumento, b-c) vista con un aumento de 40X	101
56. Gráfica de tendencia del porcentaje mol del Nb_2O_5 vs la constante dieléctrica (ϵ)	103
57. Gráfica de tendencia del porcentaje mol de BaO vs la constante dieléctrica (ϵ)	103

CAPÍTULO 1

Introducción

El desarrollo continuo de la tecnología ha llevado a la búsqueda de nuevos materiales cuyas propiedades puedan ser destinadas para alguna aplicación en particular. La Química de los Materiales involucra esta intención cuando se propone una nueva ruta de síntesis, un material novedoso o una aplicación innovadora a materiales ya existentes basándose en distintas vías de obtención y/o en la modificación de sus propiedades.

En este sentido los materiales cerámicos han experimentado una intensa y continua evolución, desde los más primitivos recipientes de arcilla cocida hasta los modernos materiales que hoy día se pueden encontrar en aplicaciones tan variadas como herramientas de corte, dispositivos para registro magnético y óptico, celdas de combustible, aeronaves, motores, sistemas de iluminación, etc.

En términos más específicos, los materiales cerámicos han impactado de manera muy importante en el área de la fabricación de dispositivos electrónicos debido a la amplia variedad de propiedades electromagnéticas que pueden presentarse en dichos materiales en función de su composición básica. Así, se pueden encontrar en la actualidad diferentes materiales cerámicos avanzados que pueden ser empleados como capacitores, semiconductores, resonadores, guías de onda, transductores, electrodos y dispositivos luminiscentes, por mencionar algunos.

Dentro del campo de los materiales dieléctricos, los cerámicos basados en titanato de bario (BaTiO_3) han sido considerados como los más eficientes debido a su alto valor de constante dieléctrica y pocas pérdidas del factor dieléctrico, cuando se trata de monocristales ⁽¹⁾. Sin embargo, estas características pueden ser y son afectadas por los métodos de producción de los dispositivos basados en esta fase cristalina, ya que la mayoría de los procedimientos desarrollados para la obtención y densificación del BaTiO_3 generan defectos microestructurales como poros y grietas que ocasionan la disminución de los valores de estas propiedades ⁽²⁾.

Estos inconvenientes, combinados con la dificultad de obtener monocristales de BaTiO_3 de gran tamaño (dieléctrico ideal), han generado la necesidad de producir nuevas fases cristalinas de Ba, cuyas propiedades puedan compararse a las del titanato. Recientemente se ha enfocado la atención en el desarrollo de materiales basados en fases cristalinas de niobatos y tantalatos de bario, cuyas propiedades dieléctricas y semiconductoras son

equiparables a las del dieléctrico de titanio. Rutas de síntesis como el método sol-gel, deposición química de vapor (DQV), síntesis hidrotérmica vía alcóxidos y reacción en estado sólido, se han empleado para obtener fases de niobato de bario y niobato de bario-estroncio ⁽³⁾, con distintos rangos de rendimiento y pureza, y sus diferentes propiedades han sido caracterizadas. Sin embargo, estos métodos, al tener como producto polvos finos de las fases de interés, no resuelven el problema del procesamiento y la consecuente aparición de defectos microestructurales en las piezas conformadas por métodos tradicionales ⁽³⁾.

Por lo anterior resulta necesaria la investigación de métodos alternos de obtención para estos materiales, que reúnan los requisitos de reproducibilidad y rendimiento que las industrias electrónicas establecen, minimizando además los efectos indeseables de las técnicas de producción actuales. El método vitrocerámico ofrece esta alternativa, teniendo como principal restricción la posibilidad de encontrar un sistema de óxidos capaz de producir materiales vítreos estables a la cristalización espontánea y cuya composición química favorezca el desarrollo de las fases cristalinas deseadas por medio de un tratamiento térmico secundario adecuado.

El presente proyecto explora la posibilidad de generar materiales vítreos con las características antes mencionadas, que puedan desarrollar una fase cristalina de bario – niobio - titanio, dentro del sistema de óxidos de BaO-TiO₂-Nb₂O₅ para ser aplicados en el campo de los capacitores electrónicos.

1.1 El Vidrio

Gran parte de los líquidos, cuando son enfriados a partir de un fundido, solidifican abruptamente en sólidos cristalinos a una temperatura bien definida llamada punto de fusión. Sin embargo, existen otros líquidos, los cuales presentan un comportamiento diferente al momento de ser enfriados, ya que éstos forman sólidos amorfos. Los estudios realizados por difracción de rayos-X de éstos últimos, muestran que tienen un ordenamiento molecular de corto alcance, por lo que se les puede clasificar como sólidos que poseen el arreglo estructural de un líquido ⁽⁴⁾.

Esto sugiere que si un líquido es enfriado lo suficientemente rápido, de tal manera que sus átomos no tengan el tiempo de acomodarse en un patrón cristalino, antes de que su movimiento sea obstruido por un aumento en la viscosidad del material, se forma un vidrio.

Por lo tanto, la definición del vidrio más acertada es: “Sólido no cristalino que solo presenta ordenamiento cristalino de corto alcance y que exhibe una región de temperatura con comportamiento propio de una transformación vítrea”⁽⁵⁾.

Con lo que se indica que cada vidrio presenta un comportamiento de transformación vítrea dependiente del tiempo, tal comportamiento se produce en un intervalo conocido como temperatura de transición vítrea (T_g), el cual se puede utilizar como un indicador de la temperatura a la que un vidrio se convierte en un sólido viscoelástico durante el calentamiento o en sólido durante su enfriamiento ⁽⁶⁾.

Gracias a este comportamiento el vidrio puede ser fabricado por diversos métodos entre los cuales existen deposición química de vapor, sol-gel y por síntesis hidrotermal. No obstante la técnica más común de producir un vidrio sigue siendo la del enfriamiento brusco de un fundido ⁽⁵⁾.

1.2Elaboración del vidrio.

El proceso de elaboración del vidrio es largo y complejo, el cual inicia con la introducción de materias primas al horno y que termina con la obtención de un producto frío a la salida del horno de recocido. Este proceso puede dividirse en seis etapas ⁽⁵⁾:

1. Reacción de los componentes y formación del vidrio
2. Disolución del excedente de sílice sin reaccionar
3. Afinado y homogenizado
4. Acondicionamiento térmico

5. Conformado

6. Enfriamiento y recocido

En la primera etapa, al elevar la temperatura del horno, la mezcla vitrificable experimenta una serie de transformaciones y reacciones químicas que lo convierten en una masa vítrea.

Durante la segunda etapa, hay una disolución del excedente de sílice que no reaccionó. Esto comienza a suceder alrededor de los 1250°C. Al disolverse la sílice en el fundido, esta provoca la formación de numerosas burbujas, producidas por el aumento de acidez en el fundido, lo cual es muy común para vidrios de sílice.

En el afinado y homogenización, se consigue que la composición sea igual en todas las zonas de la muestra, se eliminan todos los gases disueltos y ocluidos en el fundido. Estos gases se deben a la humedad y aire atrapados entre las materias primas, y a la descomposición de éstas liberando gases. Los procesos de afinado pueden ser:

- Físicos
- Químicos

El afinado físico es un proceso mediante el cual, el vidrio sufre un calentamiento brusco, que provoca su desgasificación al producirse diferencias de presión, a la vez que el aumento de la fluidez favorece el ascenso de las burbujas.

Por otro lado el procedimiento de afinado químico, al vidrio se le tiene que añadir algún compuesto, que al llegar a altas temperaturas, este favorezca el desprendimiento de burbujas de gas gruesas que asciendan rápidamente hacia la superficie y que lleven consigo otras de tamaños más pequeños y difíciles de eliminar.

La etapa del acondicionamiento térmico tiene como objetivo hacer descender la temperatura gradual y homogéneamente hasta la etapa de conformación, la cual suele estar unos 300°C por debajo de la temperatura de fusión.

El vidrio se mantiene en un estado plástico-viscoso durante la conformación. Algunos procedimientos de conformación pueden ser el soplado, colado, estirado, laminado o prensado ⁽⁷⁾.

En el proceso de recocido, se tratan térmicamente los artículos formados, para después enfriarlos de forma gradual para eliminar las tensiones termomecánicas que aparecen durante el proceso de fabricación. Este proceso se realiza por separado debido a que es de gran importancia y resulta inadecuado para corregir todas las imperfecciones que ocurren durante la producción del vidrio. Si se deja que un vidrio se congele, mucho tiempo antes de su enfriamiento gradual, su estructura se vuelve tan laminada que sus fallas no pueden ser corregidas; de acuerdo a lo anterior se puede decir que entre más rápido se exponga el material a la influencia del recocido, y mayor sea el calor

retenido por el mismo al ser introducido a dicho proceso, los efectos serán más benéficos para el material ⁽⁸⁾.

1.3 Cristalización del vidrio

La definición de cristalización puede ser descrita como el proceso en el que se parte de una fase estructuralmente desordenada, y se llega a formar una fase sólida estable, la cual tiene un arreglo geométrico regular ⁽⁵⁾.

Cuando un líquido va disminuyendo su temperatura hasta llegar a la temperatura ambiente, la estructura atómica del fundido irá cambiando poco a poco, la cual será característica de la temperatura a la cual se llevó a cabo la fusión. De acuerdo a esto, si el enfriamiento se lleva a cabo a cualquier temperatura por debajo de la temperatura de fusión del cristal, por lo general el resultado será la conversión del material al estado cristalino, que va a contar con un arreglo periódico de largo alcance. Si este fuese el caso, la entalpía descendería de manera abrupta hasta valores para la formación de cada cristal. No obstante, si el líquido es enfriado por debajo de la temperatura de fusión sin que llegue a ocurrir la cristalización, se obtiene un líquido subenfriado cuya estructura atómica continúa reorganizándose a medida que la temperatura va

decreciendo, pero no llega a suscitarse un decaimiento brusco de la entalpía debido a un arreglo estructural discontinuo (fig. 1).

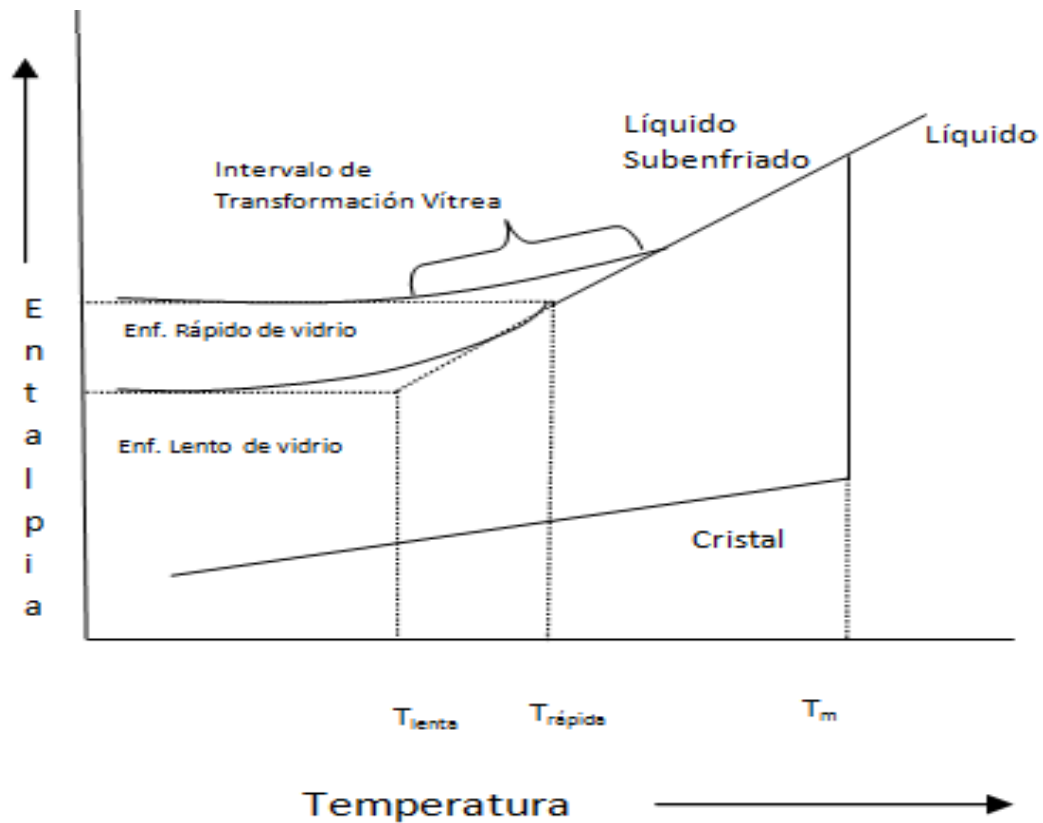


Figura 1. Efecto de la temperatura sobre la entalpía de un fundido formador de vidrio ⁽⁵⁾.

La viscosidad se incrementa a medida que el líquido va llegando a la temperatura ambiente, dicho incremento llega a ser tan grande conforme pasa el tiempo que evita que los átomos se reorganicen y por ende el movimiento es limitado, de esta manera la viscosidad fija la estructura del líquido y ya no dependerá de la temperatura.

La región de transformación vítrea es la comprendida entre los límites de la entalpía del líquido en equilibrio con el sólido congelado ⁽⁵⁾.

Tamman ⁽⁶⁾ demostró con sus investigaciones que hay dos mecanismos principales que controlan el proceso de desvitrificación: la nucleación o formación de gérmenes cristalinos estables de la nueva fase en equilibrio con el fundido, y el crecimiento de los cristales o deposición posterior de material sobre los núcleos inicialmente formados (fig. 2).

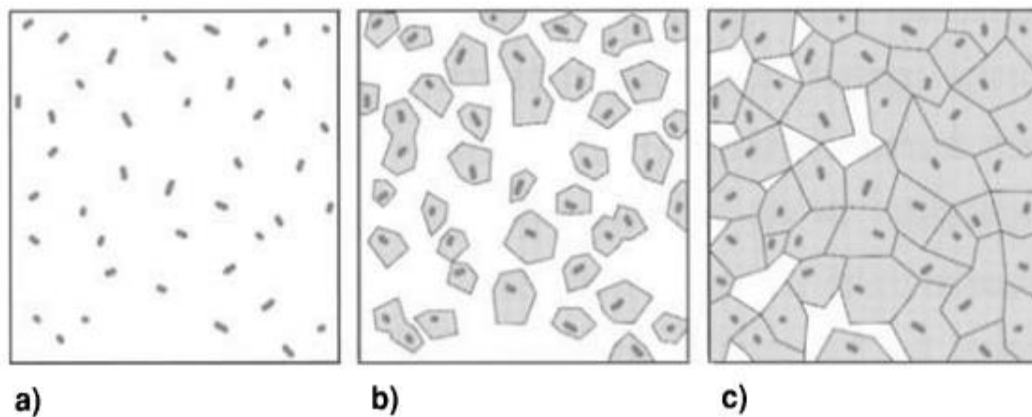


Figura 2. Etapas de cristalización de un vidrio: a) formación de núcleos de cristalización, b) crecimiento de los cristales sobre núcleos estables, c) microestructura típica de un vitrocerámico.

1.3.1 Cristalización en volumen

Cuando la cristalización acontece a partir de núcleos dispersos en todo el volumen del vidrio se le conoce como cristalización en volumen. La sucesión de este fenómeno en presencia de una alta densidad de núcleos es una condición básica para la preparación de materiales vitrocerámicos. La cristalización se puede dividir en dos tipos básicos de nucleación ⁽³⁾:

- Nucleación homogénea.
- Nucleación heterogénea.

1.3.2 Nucleación.

Hay dos tipos diferentes de nucleación, la cual se puede dividir según el origen de sus núcleos: la nucleación homogénea, que ocurre a partir de los mismos constituyentes del fundido y de la misma composición química de la fase cristalina que se desarrolla sobre ellos; y la nucleación heterogénea, que es aquella donde los núcleos se forman sobre partículas ya existentes ajenas al fundido, y puede ser a causa de impurezas, o sobre fases correspondientes a las superficies que limitan el fundido las cuales actúan como centros de nucleación ⁽⁵⁾.

1.3.2.1 Nucleación homogénea

La nucleación homogénea ocurre de manera aleatoria en todo el sistema y no presenta sitios preferenciales que favorezcan la formación de núcleos. No debe de presentar algún tipo de defectos, es decir que el sistema debe de ser estructural, química y energéticamente homogéneo. Sin embargo, en la práctica se sabe que cualquier fase contiene algún defecto por más mínimo que sea, lo que origina que la nucleación homogénea sea realmente difícil de propiciar ⁽⁹⁾.

La formación de núcleos en un fundido por debajo de su temperatura de *liquidus* (líquido) requiere que suceda una acumulación local de componentes del fundido y que se agrupen en base al principio de ordenación correspondiente de un determinado grupo cristalino. Esto puede suscitarse por efecto de variaciones en la composición y la temperatura. Cuando ocurre una variación de la energía libre, indica que una fase cristalina se está formando. Dicha variación viene dada por dos términos, uno negativo que corresponde a la energía de cristalización liberada por unidad de volumen, cuando se produce la cristalización, y otro, de signo contrario que es el del trabajo necesario para la creación de una nueva superficie. Suponiendo que los núcleos tienen una geometría esférica y de radio r , la variación de la energía libre estaría dada por la ecuación 1:

$$\Delta G = -\frac{3}{4}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma \quad (1)$$

donde σ representa la tensión superficial en la interfase que forma el núcleo cristalino con el fundido.

Dependiendo del término que llegue a predominar en el balance antes mencionado, la nucleación puede ser favorecida o inhibida. Aunque al formarse una fase cristalina se observa una disminución de la energía libre, la cual permite una estabilidad en los núcleos, no obstante si su radio es muy pequeño, y su superficie es muy grande con respecto a su volumen, el término predominante sería el correspondiente a la energía superficial. Por lo tanto, como el balance resulta positivo, hay un incremento de la energía libre en el sistema y por ende los núcleos no serán estables. Esta es la razón por la que los núcleos muy pequeños son de vida efímera y tienden a disolverse. Las condiciones de supervivencia se dan cuando ocurre un agrupamiento molecular de manera aleatoria lo suficientemente grande para que permita la formación de un núcleo cuyo radio sea igual o mayor al radio crítico ya que su estabilidad lo requiere. Cuando el radio de los núcleos alcanza su valor crítico, el término que va a prevalecer es el de la energía de cristalización, lo que ocasiona una disminución de la energía libre total y, como consecuencia, un sistema estable.

El radio crítico r_c de los núcleos es, pues, el que corresponde a la variación máxima de energía libre y se halla derivando de la ecuación (1) con respecto a r (ec. 2):

$$(\Delta G)' = -4\pi r^2 \Delta G_V + 8\pi r \sigma \quad (2)$$

igualando la derivada a cero y despejando:

$$r_c = \frac{2\sigma}{\Delta G_V} \quad (3)$$

sustituyendo la ecuación (3) en la ecuación (1) se encuentra la variación máxima de energía libre, que corresponde a la energía de activación necesaria para vencer la barrera de nucleación:

$$\Delta G_{max} = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_V)^2} \quad (4)$$

Los cambios de la energía libre como función del tamaño de los núcleos es representada en la figura 3 ⁽⁵⁾.

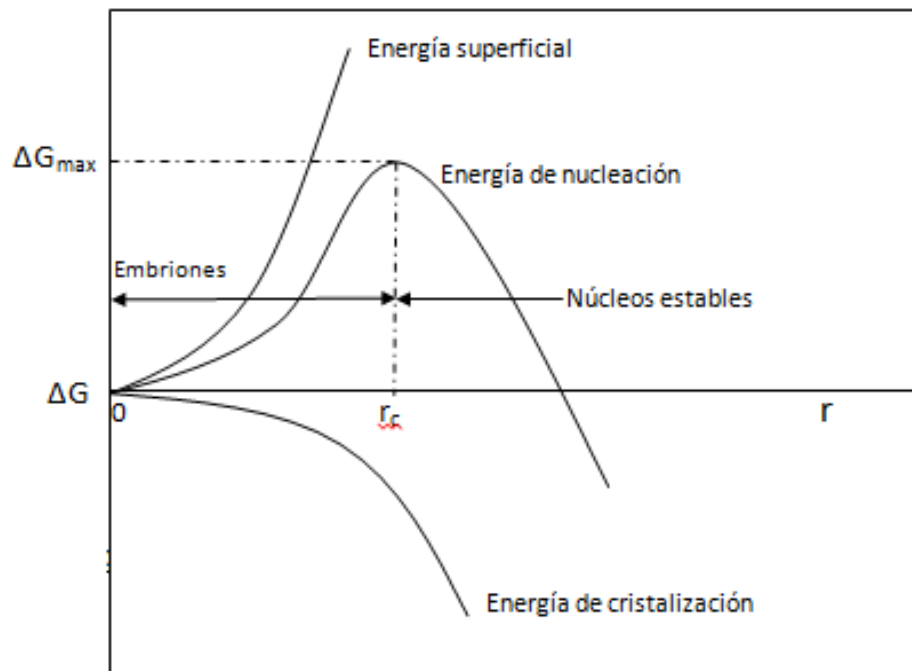


Figura 3. Variación de la energía libre de nucleación en función del radio de los núcleos de cristalización.

1.3.2.2 Nucleación heterogénea

La formación de los núcleos de una fase nueva sobre la superficie de una fase limitante ya existente es lo que se conoce como nucleación heterogénea. Cuando sucede la cristalización en volumen de materiales vitrocerámicos, es necesario que los sitios de nucleación estén uniformemente distribuidos a través de todo el volumen del vidrio inicial ⁽¹⁰⁾.

Cuando hay una reducción de la energía interfacial (σ), y por consiguiente una variación en la energía libre con respecto al proceso de nucleación homogéneo debido a la preexistencia de impurezas o burbujas en el fundido. La influencia de la fase heterogénea está determinada por el ángulo de contacto θ entre ella y la fase fundida.

La relación de las tensiones interfaciales de las diferentes fases está dada por la ecuación 5:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{HF} - \sigma_{HC}}{\sigma_{CF}} \quad (5)$$

donde σ_{HF} representa la tensión interfacial entre la heterogeneidad y el fundido; σ_{HC} , la tensión interfacial entre la heterogeneidad y la fase cristalina primaria, y σ_{CF} , la tensión interfacial entre la fase cristalina y la fase fundida.

Se muestran tres ejemplos de criterios deseables para una eficiente nucleación heterogénea:

1. Un valor pequeño de σ_{HC} indica una baja energía de interfase entre la nucleación heterogénea y el nuevo cristal formado.
2. Un valor grande de σ_{HF} indica una mayor desproporción del coeficiente de expansión térmico comparado con el σ_{HC} .
3. Una similitud en los parámetros de red del cristal heterogéneo y el nuevo cristal formado permite la determinación de las reacciones de estado sólido basado en epitaxia ⁽¹¹⁾.

La variación máxima de energía libre para la nucleación heterogénea puede expresarse en función de la que se necesita en la nucleación homogénea más un factor de proporcionalidad (f_θ) expresado en la ecuación 6:

$$(\Delta G_{max})_{het} = \Delta G_{max} f_\theta \quad (6)$$

y el valor de θ viene dado por (ec. 7):

$$\theta = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \quad (7)$$

Cuando el ángulo de contacto $\theta=0^\circ$ el resultado tiende a $\theta=0$, la afinidad entre las dos fases fuese ideal, el trabajo de nucleación resultaría nulo. Mientras que en el otro caso límite donde el ángulo de contacto sea $\theta=180^\circ$ y resultara $\theta=1$, indica que el trabajo de nucleación sería el mismo que se necesitaría un proceso de nucleación homogénea ⁽⁵⁾.

1.3.3 Velocidad de crecimiento del cristal

El proceso de crecimiento del cristal depende de la continua deposición de material sobre los núcleos, cuyos tamaños sean críticos, que pueden tener un continuo crecimiento hasta llegar a la formación de cristales y también depende de gran medida de la posibilidad de transporte de los constituyentes químicos hacia el cristal creciente. Este proceso de crecimiento depende en gran medida de la posibilidad de transporte de los constituyentes químicos hacia el cristal creciente. La velocidad de crecimiento presenta, al igual que la nucleación, un máximo en su variación como función de la temperatura (figura 4). Cuando la temperatura es alta, el crecimiento es pequeño, como una consecuencia de la dificultad para disipar el calor que generó la cristalización, y a temperaturas bajas, a la cual favorecería esta liberación, su crecimiento se ve estancado por el rápido y continuo aumento en la viscosidad del vidrio, lo cual dificulta la difusión de los elementos constituyentes del cristal ⁽⁵⁾.

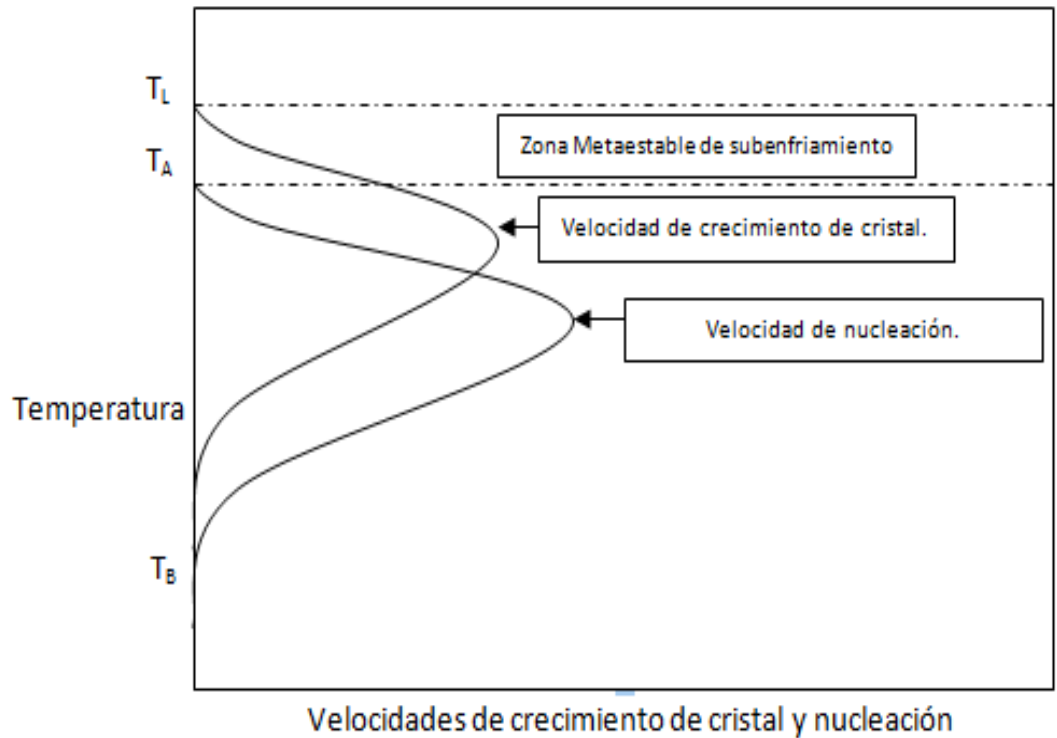


Figura 4. Variación de la velocidad de nucleación y de crecimiento del cristal con la temperatura, donde T_B = Temperatura baja, T_A = Temperatura alta y T_L =Temperatura de líquido ⁽¹⁰⁾.

El resultado final de la cristalización depende en gran medida de la cinética de los procesos de nucleación y cristalización. Cuando se obtienen cristales de gran tamaño en cantidades pequeñas es debido a que el enfriamiento se hace muy rápido cerca de la temperatura que corresponde a la velocidad máxima de nucleación y muy lento en el rango del máximo crecimiento del cristal. Por otra parte, un enfriamiento lento a la máxima velocidad de nucleación llevará a la formación uniforme de gran cantidad de

cristales más o menos desarrollados de acuerdo con la velocidad de enfriamiento subsecuente ⁽¹⁰⁾.

1.4 Vitrocerámicos

Los vitrocerámicos son sólidos policristalinos obtenidos por la cristalización controlada de vidrios ⁽⁵⁾. Dicha cristalización se logra con un tratamiento térmico cuidadosamente regulado, que permite la nucleación y el crecimiento de nuevas fases; en la mayoría de los casos la cristalización es casi total pero por lo general siempre habrá vestigios de vidrio. El gran interés que hoy en día se tiene sobre estos materiales desde el punto de vista científico, tecnológico y comercial, se debe principalmente a que pueden presentar muy diversas propiedades dependiendo de las fases cristalinas que éstos desarrollen ⁽¹²⁾.

Algunos trabajos como el de Hinz ⁽¹³⁾, Lillie ⁽¹⁴⁾, Robredo ⁽¹⁵⁾, Tashiro ⁽¹⁶⁾ y McMillan ⁽¹⁷⁾ entre otros, se encuentran basados en su especial estructura, la cual está constituida por una gran concentración de microcristales de determinadas especies, con un tamaño normalmente comprendido entre 10 y 1000 nm, los cuales se encuentran dispersos homogéneamente en una matriz vítrea.

Los vitrocerámicos tienen una ventaja notable, ya que son realizados por fusión y conformados por los procedimientos convencionales que se utilizan en la industria del vidrio. Cuando se obtienen las piezas, éstas se someten a un tratamiento térmico adecuado con el cual se logra la formación de núcleos, y por ende se promueve el crecimiento de microcristales. Los aspectos más delicados de todo el proceso, son el de mantener dentro de los límites deseables el control de la vitrificación y el desarrollo de pequeños cristales. Como se muestra en la figura 5, la cristalización comienza a partir de la formación de núcleos estables de la matriz a una temperatura T_2 , después a la temperatura T_1 que es la que proporciona el crecimiento del cristal a partir de cierta velocidad.

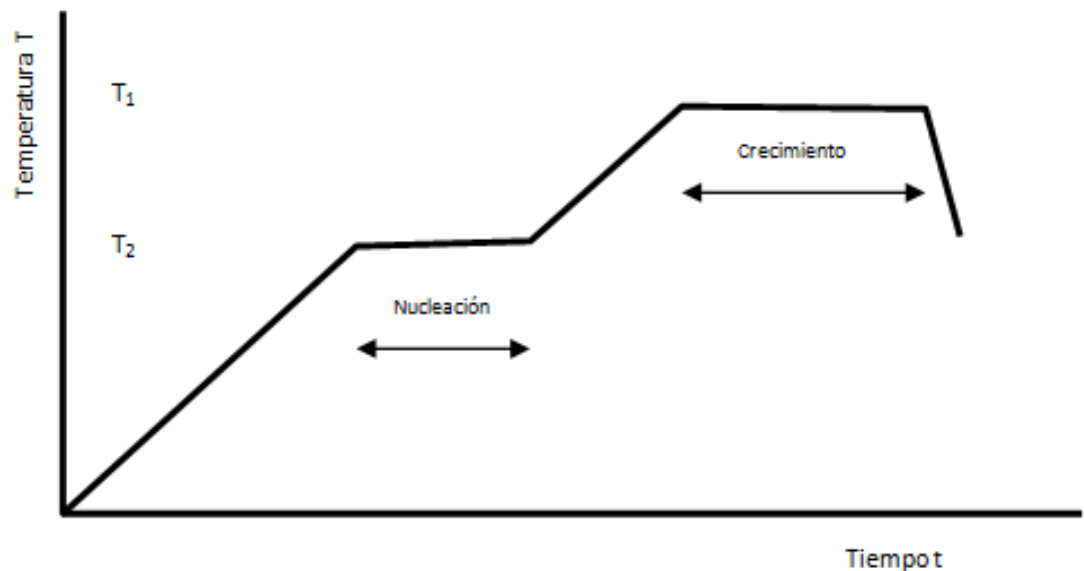


Figura 5. Tratamiento térmico en un proceso de producción de vitrocerámicos

(5).

Estos materiales deben sus excepcionales cualidades, las cuales sobrepasan a los vidrios y a los cerámicos convencionales, a las características especiales de tamaño y uniformidad de sus microcristales. Las propiedades específicas dependen de las fases cristalinas presentes; algunas características comunes pueden ser, su gran dureza, estabilidad térmica, alta resistencia a la abrasión, alto módulo de Young, buena rigidez dieléctrica, entre otras ⁽¹⁰⁾.

La alta cristalinidad que poseen estos materiales les confieren propiedades muy superiores a las de los vidrios de los cuales se generaron.

1.5 Dieléctricos

Los dieléctricos son materiales que no conducen electricidad, por lo que se pueden utilizar como aislantes eléctricos y son de vital importancia como elementos capacitivos en la industria electrónica ⁽¹⁸⁾. Unas de las principales funciones de los capacitores son las de almacenamiento de energía, bloqueo de energía, filtrado de ruido eléctrico, la sintonización de altas frecuencias entre otras ⁽¹⁹⁾.

Algunos materiales utilizados para la creación de estos componentes electrónicos son el vidrio, la mica y el plástico cuya constante dieléctrica (k) es baja. Sin embargo con el descubrimiento de nuevas composiciones con una

capacidad de almacenamiento alta ($k > 1000$), se han podido miniaturizar los circuitos ⁽¹⁸⁾.

1.5.1 Almacenamiento de energía

Debido a que las cargas positivas y negativas están separadas en un capacitor, esto hace que se almacene un potencial eléctrico en dicho sistema. Si las placas de un capacitor cargado están conectadas por medio de un conductor, dicha carga se mueven entre cada placa a través del material conductor hasta que se transfiera a toda la carga del capacitor. La energía almacenada depende de la capacitancia y del voltaje aplicado al capacitor ⁽²⁰⁾.

La capacitancia de un capacitor se define como la razón de la magnitud de la carga en cualquiera de los dos conductores a la diferencia de potencial entre ellos, y viene dada por la siguiente fórmula (ec 8):

$$C = \frac{Q}{V} \quad (8)$$

donde V es la diferencia de potencial, Q es la carga en el condensador ⁽²¹⁾.

1.5.2 Ruptura dieléctrica

Cuando un material dieléctrico se somete a un campo eléctrico que aumenta gradualmente, en algún punto este material sufrirá un corto circuito. A este cortocircuito se le conoce como ruptura dieléctrica, la cual es definida como el gradiente de voltaje o del campo eléctrico suficiente para llevar al capacitor a sufrir un cortocircuito.

Este fenómeno depende de muchos factores, como el espesor de la muestra, la temperatura, la composición y forma del electrodo, su porosidad, entre otros.

En los materiales cerámicos hay dos tipos de ruptura dieléctrica:

- Ruptura intrínseca
- Ruptura térmica

1.5.2.1 Ruptura intrínseca

En este mecanismo, los electrones de la banda de conducción son acelerados a tal punto que ellos ionizan a los iones de la red. A medida que más iones son generados hay un incremento en el número de electrones libres, y se crea un efecto avalancha. Claramente, a un mayor campo eléctrico

aplicado, los electrones serán acelerados más rápido y sería más probable que suceda este mecanismo de ruptura ⁽⁴⁾.

1.5.2.2 Ruptura térmica

Este tipo de ruptura se basa en el grado de generación de calor en un material dieléctrico, como resultado de las pérdidas dieléctricas. La energía eléctrica perdida deberá de ser disipada en forma de calor, pero si el calor disipado es menor al calor generado, habrá un incremento progresivo en la temperatura del material dieléctrico, lo que conlleva a una ruptura del capacitor⁽⁴⁾.

Por estos motivos se ha enfocado esta investigación en encontrar un material dieléctrico, el cual cumpla con los requerimientos que actualmente la industria eléctrica requiere, como lo son un alto valor de constante dieléctrica y pocas pérdidas del factor dieléctrico.

CAPÍTULO 2

Antecedentes

La estabilidad que tienen los cerámicos y su alta resistividad eléctrica, fue lo que ocasionó que la industria de la electrónica utilizara dichos materiales para la fabricación de diferentes componentes ⁽²²⁾.

Sin embargo los cerámicos desarrollados como dieléctricos tenían la desventaja de no poder ser fabricados como placas delgadas y, si se lograba conseguir, éstas resultaban extremadamente frágiles.

2.1 Inicios del titanato de bario

Fue hacia la década de 1940 que surgieron dieléctricos de alta permitividad basadas en titanato de bario (BaTiO_3), generando combinaciones muy útiles de capacitancia y tamaño para un amplio rango de aplicaciones. El

carácter ferroeléctrico del titanato de bario es la base para la alta permisividad de este material, el cual también se presenta en muchos otros titanatos, niobatos y tantalatos de estructura cristalina similar.

Un material ferroeléctrico posee un eje polar único que puede ser cambiado de dirección por la aplicación de un campo electromagnético externo. La extensión de la alineación de los ejes polares de los cristales de un cerámico está limitada por la aleatoriedad de los mismos cristales, pero es suficiente para convertir un cuerpo policristalino isotrópico en un cuerpo polarizado ⁽²²⁾.

2.2 Métodos alternativos para la obtención del titanato de bario

Recientemente, el desarrollo de nuevos materiales ferroeléctricos se ha enfocado en obtener una alta pureza, mejor homogeneidad en la distribución de tamaño de partícula y tamaños más finos de estos polvos. Por ello se han implementado diversas técnicas para la obtención de polvos de titanato de bario (BaTiO_3) con estas características.

Se ha logrado la obtención de titanato de bario gracias a la reacción de una mezcla de carbonato de bario y óxido de titanio a 1100°C . Este es ampliamente usado debido a su alta constante dieléctrica (ϵ), comparada con los dieléctricos poliméricos y la mayoría de otros cerámicos. Asimismo se han empleado técnicas de mezcla líquida para mejorar el desempeño de los

capacitores y conseguir una mejor reproducibilidad. A pesar de los altos costos de estos métodos químicos en “húmedo” tales como las síntesis basadas en procesos de oxalatos, alcóxidos o hidrotérmicos, se pueden obtener polvos de alta pureza, tamaño submicrómico de partícula y una relación bario/titanio bien controlada en comparación con otros métodos. Esta ventaja podría ofrecer una de las mejores alternativas en la obtención del material ^(1,23-26).

La aplicación de la técnica de sol-gel en algunas investigaciones, la matriz vítrea de TeO_2 empleada por Narazaki, y las temperaturas de fusión relativamente altas ($1550\text{-}1650^\circ\text{C}$) para adiciones de SiO_2 obtenidos por McCauley *et al*, incrementaron los costos de manufactura. Además, los resultados obtenidos de dichas investigaciones apuntaron que la producción de compósitos vitrocerámicos por sinterización de mezclas de polvos de BaTiO_3 y vidrios de baja temperatura de fusión resulta en materiales porosos, lo cual afecta las pérdidas dieléctricas, y además se presenta una interacción química entre el BaTiO_3 y la matriz vítrea.

Mientras que la presencia de contenidos relativamente altos de algunos óxidos permiten la formación de fases cristalinas adicionales al BaTiO_3 , por medio de una cristalización controlada ⁽²⁷⁻³⁰⁾.

2.3 Generación de materiales dieléctricos

Se ha publicado que altos contenidos de SiO_2 promueven la cristalización de BaTiSiO_5 , la cual no presenta buenas propiedades dieléctricas; sin embargo las adiciones de grandes cantidades de B_2O_3 permite la formación preferencial de BaB_2O_4 , BaB_4O_7 , $2\text{BaO}\cdot\text{TiO}_2$ o $\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$ por medio de una cristalización regulada, lo cual disminuye la formación de titanato de bario, y deterioro en el comportamiento dieléctrico ⁽³¹⁻³³⁾.

Debido a lo anterior, se puede decir que la preparación de las materias primas para la sinterización de los materiales cerámicos ferroeléctricos clásicos es un proceso muy complejo y costoso. Dichos problemas han permitido que la investigación se oriente a la producción de compósitos vitrocerámicos, en los que otros tipos de polvos ferroeléctricos se mezclen con vidrios de altas propiedades dieléctricas ⁽³³⁻³⁸⁾.

Kuromitsu ⁽⁴⁰⁾, Burn ⁽⁴¹⁾ y Haussonne ⁽⁶⁸⁾ estudiaron las interacciones entre BaTiO_3 y vidrios binarios a través de la reacción de polvo de BaTiO_3 con vidrio pulverizado. Herczog ⁽³⁹⁾ propuso el uso de la combinación de polvo de BaTiO_3 fundido conjuntamente con vidrios del sistema $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ para producir vitrocerámicos caracterizados por permisividades (102 Hz, 25° C) reguladas en el rango de 25 (para el vidrio) a 1200 (para compósitos vitrocerámicos con 60% molar de BaTiO_3). Sin embargo, la temperatura de

fusión del vidrio fue muy alta y las partículas de BaTiO_3 tenían una distribución poco homogénea.

Se le puede adicionar polvo de BaTiO_3 a una matriz vítrea de baja temperatura de fusión y diferente naturaleza, uniendo los polvos por fusión. Sin embargo este método presenta algunas desventajas:

- Tratamiento térmico muy largo y de múltiples etapas,
- Disminución del tamaño de las partículas ferroeléctricas, como resultado de su interacción química con la fase de vidrio fundido, influenciando el valor de la temperatura de cristalización, T_c .
- Altas pérdidas dieléctricas relacionadas con poros, los cuales son muy difíciles de eliminar por las técnicas de polvos,
- Imposibilidad de preparar las muestras con contenidos altos (80-90%) de fases ferroeléctricas.

Por otra parte, los vitrocerámicos obtenidos mediante el esquema tecnológico de la industria vidriera que incluye los procesos de fusión-vaciado-cristalizado no presentan tales problemas. Sin embargo, algunas investigaciones han indicado diversos puntos que se deben considerar para el empleo de esta técnica:

- La composición del vidrio deberá estar libre de álcalis.
- La temperatura de fusión deberá ser menor que 1500°C .

- La composición química deberá promover una cristalización intensiva solamente a temperaturas superiores a la temperatura de transición vítrea.
- La fase vítrea remanente en el vitrocerámico deberá tener permisividad alta y regulada, así como bajas pérdidas dieléctricas relacionadas con defectos estructurales.
- Los procesos de cristalización espontánea inmediatamente después del enfriamiento del vidrio fundido deberán inhibirse.
- La composición química permitirá que el régimen de recocido se establezca por debajo de la temperatura de cristalización ⁽⁴²⁾.

2.4 Incremento de la propiedad dieléctrica con la sinterización y el estudio de fases cristalinas específicas

Los óxidos de perovskitas de base niobio se presentan como una nueva alternativa, ya que estos compuestos muestran una prometedora combinación de propiedades eléctricas y mecánicas para su uso en la industria electrónica. Dutta *et al.* investigaron la relajación dieléctrica del cerámico de niobato de estroncio y magnesio obtenido por medio de reacción en estado sólido. Este cerámico $\text{Sr}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (SMN) se investigó en un rango de temperatura de 303 a 613 K por medio de espectroscopía de impedancia ⁽⁴³⁾.

Mientras tanto Brozowski y Castro en el 2005 mostraron una mejoría del efecto de inhibición del crecimiento de grano de Nb_2O_5 en BaTiO_2 mediante el uso de materias primas seleccionadas y el empleo de técnicas avanzadas de molienda, ya que las vacancias del TiO_2 dependen de su granulometría y en el BaCO_3 depende del tiempo de molienda. Una incorporación de Nb^{5+} en este material permite una fuerte inhibición en el crecimiento de grano en el sinterizado y evita la acumulación de fases en forma de aguja, ya que ciertas propiedades eléctricas están estrechamente relacionadas con el modo de defecto de compensación inducido por la adición del aditivo ⁽⁴⁴⁾.

Patro *et al.* sinterizaron por primera vez el cerámico de niobato de estroncio bario, $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SNB50) por el método de coprecipitación parcial. El cerámico SNB50 a una temperatura de sinterización de 1250°C , donde la permitividad máxima (ϵ_{max}) se aumenta de 830 a 1453 mientras que la T_c varía entre $94\text{-}90^\circ\text{C}$ dependiendo del tiempo de sinterizado. El sinterizado a 1300°C casi no cambia el valor de ϵ_{max} , sin embargo hay un decremento estable cuando se aumenta el tiempo de sinterizado. Esta variación en la constante dieléctrica está correlacionada con la variación en la densidad. Al aumentar la temperatura de sinterizado a 1350°C obtuvieron la constante dieléctrica más alta (1611) con un tiempo de sinterizado de 6h, con lo cual concluyeron que la temperatura de sinterizado tiene un efecto más significativo que el tiempo de sinterizado ⁽⁴⁵⁾.

La obtención de fases cristalinas de Ba-Nb ha sido investigada en tiempos recientes con la finalidad de aprovechar sus propiedades ópticas, más

que las dieléctricas, así Venet *at al.* obtuvieron cerámicos de niobiato de bario – plomo por medio de reacción en estado sólido de una mezcla de óxidos precursores. Controlando la temperatura de reacción se logró una evolución favorable para dos diferentes arreglos estructurales: ortorrómbico y tetraédrico, lo cual incidió en las propiedades dieléctricas ⁽⁴⁶⁾.

En el 2009 Lili *at al.* introdujeron SiO₂ como un aditivo en la sinterización para mejorar la densidad del niobato de estroncio y bario, ya que las densidades de las muestras presentan una estrecha relación con la temperatura de sinterización y el monto adicionado. Asimismo la microestructura, especialmente el tamaño de grano tiene un efecto significativo en la propiedad dieléctrica ⁽⁴⁷⁾.

De igual forma, en 2009 Chen y Qi mejoraron el proceso de sinterización de polvos finos de niobiato de estroncio – bario, mediante la adición de sílice amorfa en el proceso de densificación a alta temperatura, con lo que se disminuyó la presencia de defectos estructurales y poros en las muestras obtenidas, teniendo por consecuencia una mejora en los valores de constante dieléctrica de estos materiales, aunque el sinterizado se llevó a cabo a 1200°C⁽⁴⁸⁾.

Otro método para la obtención de niobiatos dieléctricos es el empleado por Amini y Mirazee, quienes en 2009 sintetizaron niobiatos de potasio por síntesis hidrotérmica asistida por sol-gel, con el cual generaron niobiato de potasio con estructura perovskita, en forma de polvo fino y de alta

homogeneidad, sin embargo la reacción generó también materiales amorfos que no son deseables para la aplicación de ondas electroacústicas que propusieron ⁽⁴⁹⁾.

La posibilidad de generar vidrios precursores para fases dieléctricas de niobatos de bario fue explorada recientemente por Haro-González *et al.*, quienes en 2010 sintetizaron un vidrio de estroncio-bario-niobio a fin de desarrollar una fase cristalina de niobiato de bario estroncio dopada con neodimio por medio de irradiación láser, además de nanocristales de la misma fase mediante un dopaje con Yb y Tm. El interés de estos trabajos radica en la posibilidad de generar nanocristales con una buena reproducibilidad en la distribución de tamaño de partícula ^(50,51).

Yang *et al.* en el 2010 sintetizaron cerámicos de niobato de bario-estroncio mediante el dopaje de Ta^{5+} por el método convencional de óxido mezclado. Investigaron la estructura de la fase, la microestructura y la propiedad dieléctrica con diferentes adiciones de Ta^{5+} , a la temperatura de 1430°C obtuvieron un cerámico con una alta densidad relativa con una microestructura uniforme y de grano fino. También hubo un decremento en la temperatura de Curie y en la constante dieléctrica máxima con un incremento de Ta^{5+} ⁽⁵²⁾.

En el 2011 Liu *et al.* estudiaron los efectos de la adición del vidrio del sistema $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ (ZBS) sobre el comportamiento de sinterizado y las propiedades dieléctricas de microondas del cerámico $Ba_2Ti_3Nb_4O_{18}$. Debido a

las fases líquidas producidas por la adición del vidrio de ZBS, bajaron la temperatura de sinterización del cerámico $\text{Ba}_2\text{Ti}_3\text{Nb}_4\text{O}_{18}$ de 1250°C a 950°C y no se indujo ninguna degradación de las propiedades dieléctricas de microondas ⁽⁵³⁾.

Kim *et al.* también estudiaron el comportamiento de la sinterización del cerámico $\text{Ba}_3\text{Ti}_5\text{Nb}_6\text{O}_{28}$ (BTN) como función del contenido del sistema B_2O_3 -CuO. El cerámico puro BTN tiene una temperatura de sinterizado alta (1250°C) y muestra una buena propiedad dieléctrica de microondas (10,600 GHz). Mientras que con la adición de B_2O_3 -CuO se observa un decremento de la temperatura de sinterizado, la cual llega a los 900°C y hay una mejora en la propiedad dieléctrica de microondas (32,500 GHz). En el mismo año estudiaron la influencia que tiene la adición del vidrio de ZnB_2O_4 en la temperatura de sinterizado y la propiedad dieléctrica de microondas del $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ (NB). Se observó que con una pequeña adición del vidrio al cerámico NB, se baja la temperatura de sinterización de 1400°C a 900°C y exhibe buenas características de dieléctrico de microondas (12,100 GHz) ^(54,55).

En el 2006 Kim *et al.* sinterizaron cerámicos de $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ y $\text{Ba}_3\text{Nb}_5\text{Ti}_6\text{O}_{28}$ por el método convencional de mezcla de óxidos, a los cuales se les añadieron vidrios de ZnB_2O_4 y B_2O_3 con CuO respectivamente. Se observó que en el cerámico $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ con pequeñas adiciones de ZnB_2O_4 (0.3% peso) se logra disminuir la temperatura de sinterizado hasta 900°C . Sin embargo apareció una segunda fase cristalina $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6$, la cual tiene una influencia crítica en la propiedad dieléctrica de microondas y la baja temperatura de sinterizado,

expone una estructura densa con una propiedad dieléctrica buena ($\epsilon_r=40$). Mientras que el cerámico $\text{Ba}_3\text{Nb}_5\text{Ti}_6\text{O}_{28}$ con adiciones simultáneas de B_2O_3 y CuO logra bajar la temperatura de sinterizado de 1250 a 900°C. Sin embargo, con dichas adiciones se observó la formación de otras fases binarias y ternarias, aunque la fase mayoritaria fue $\text{Ba}_3\text{Ti}_4\text{Nb}_4\text{O}_{21}$ teniendo ésta una permitividad $\epsilon_r=55$. El incremento de la propiedad dieléctrica de $\text{Ba}_3\text{Nb}_5\text{Ti}_6\text{O}_{28}$ ($\epsilon_r=40$) es atribuido a la fase secundaria ^(54,55).

Lui *et al.* en el 2011 investigaron las propiedades dieléctricas del compuesto $\text{Ba}_2\text{Ti}_3\text{Nb}_4\text{O}_{18}$ dopado con el vidrio del sistema de óxidos de ZnO - B_2O_3 - SiO_2 (ZBS) para desarrollar un nuevo material que cayera dentro de la categoría de cerámicos de baja temperatura (LTCC). El vidrio se obtuvo por la técnica de fusión-vaciado-cristalizado. La propiedad dieléctrica no se redujo por la adición del vidrio ZBS, obteniendo una permitividad relativa $\epsilon_r=33.2$. El mismo grupo de investigación pero en el año 2012 investigó las propiedades dieléctricas del mismo cerámico solo que con la adición del 5% en peso del vidrio de $\text{BaCu}(\text{B}_2\text{O}_3)$ (BCB). En donde esta adición redujo la temperatura de sinterizado hasta 900°C. Esto fue ocasionado por las fases líquidas que se formaron a partir de la fusión del vidrio de BCB. La propiedad dieléctrica de este cerámico se mejoró al llegar a un valor de $\epsilon_r=38.2$ ^(59,60).

Dado que las investigaciones realizadas prácticamente no utilizan el método de fusión-vaciado-cristalizado, esto da la pauta para la utilización de este método para promover la obtención de materiales vítreos, para su posterior

desvitrificación y desarrollo de fases cristalinas con la propiedad dieléctrica de manera más controlada.

En el año de 1998 José *et al.* sintetizaron nuevos dieléctricos cerámicos con las fases cristalinas de $\text{Ba}_3\text{Ti}_3\text{Nb}_4\text{O}_{17}$ (T3N4) y $\text{Ba}_6\text{Ti}_{14}\text{Nb}_2\text{O}_{39}$ (T14N2), las cuales fueron obtenidas por la ruta cerámica convencional. Los resultados que se obtuvieron, muestran un aumento en la constante dieléctrica en el cerámico T14N2 a bajas frecuencias, sin embargo esto lo atribuyen a la formación de una fase secundaria, aunque también tiene una mayor pérdida dieléctrica que el T3N4. Probablemente debido a las multifase que tiene el cerámico. La permitividad relativa (ϵ_r) calculada para la región de microondas es de 56.44 para T3N4 y de 49.72 para T14N2 ⁽⁶⁶⁾.

CAPÍTULO 3

3. Hipótesis

El sistema BaO-TiO₂-Nb₂O₅, con adiciones de Al₂O₃ y B₂O₃ permite la generación de vidrios estables a la cristalización espontánea, susceptibles de generar fases cristalinas dieléctricas por medio de un tratamiento térmico secundario.

3.1 Objetivo general

Determinar los intervalos de composición de los diferentes óxidos dentro del sistema BaO-TiO₂-Nb₂O₅ con adiciones de Al₂O₃ y B₂O₃ para la generación de vidrios estables a la cristalización espontánea.

3.1.1 Objetivos específicos

1. Determinar los intervalos de composición de los diferentes óxidos para la obtención de vidrios estables a la cristalización espontánea, que cumplan con los requerimientos estequiométricos de las posibles fases cristalinas a desarrollar.
2. Definir las condiciones de procesamiento necesarias para llevar el sistema mencionado a condiciones de vitrificación.
3. Comprobar la naturaleza vítrea de las muestras obtenidas por fusión de las mezclas preparadas.
4. Investigar la capacidad de cristalización controlada presente en los materiales vítreos desarrollados.
5. Investigar la resistencia al ataque químico del vitrocerámico obtenido.
6. Determinar la propiedad dieléctrica del material desarrollado
7. Presentación de los resultados en un foro internacional.
8. Publicación de los mismos en un Journal indexado en el JCR.

3.2 Aportaciones

Con la realización de esta investigación se generará información referente a la vitrificación del sistema Niobio-Bario-Titanio que servirá de base para posteriores investigaciones sobre vitrocerámicos, así como de los procesos para producción en escalas mayores. Las aportaciones principales del proyecto son:

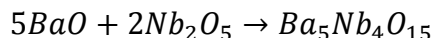
- La caracterización de la red vítrea del sistema.
- La caracterización de los vidrios obtenidos.
- Determinación de la influencia de las variables de operación.
- Determinación de los requerimientos energéticos del proceso.
- Conocer los parámetros de concentración para obtener un vidrio estable.

CAPÍTULO 4

4. Metodología experimental

Los reactivos que se utilizaron durante el proyecto, se analizaron por DRX para corroborar su grado de pureza (Anexo 1). Una vez que se comprobó su pureza, se procedió a preparar las diferentes composiciones para las fases que se buscaba sintetizar.

Se realizó un primer fundido en base a la bibliografía, donde se trató de obtener una masa vítrea a partir de la fase $Ba_5Nb_4O_{15}$ ⁽⁵⁰⁾.



Se generó la composición en base a la estequiometría correspondiente y posteriormente se preparó la relación para obtener 10 g de vidrio aproximadamente. Para determinar la cantidad equivalente de BaO necesaria para la obtención del batch, se multiplicaron los gramos de BaO por su factor de introducción (1.5221), con lo cual se obtuvo la cantidad de gramos necesaria de BaSO₄ que se tiene que adicionar al batch. Se utilizó el BaSO₄ debido a su bajo costo.

Se realizaron los cálculos correspondientes para la obtención de 10 g de vidrio con los óxidos de bario y niobio. Se pesaron los compuestos de partida y se hicieron mezclas preliminares en recipientes de PVC. Posteriormente se homogenizaron en un mortero de ágata para luego ser fundidos en un crisol de platino. El proceso de fusión se llevó a cabo a 1450°C durante 3h, utilizando una rampa de calentamiento de 10°C/min.

Para la obtención de vidrio, y la determinación de los campos de vitrificación y materiales vitrocerámicos, se planteó realizar el siguiente proceso de experimentación (fig. 6).

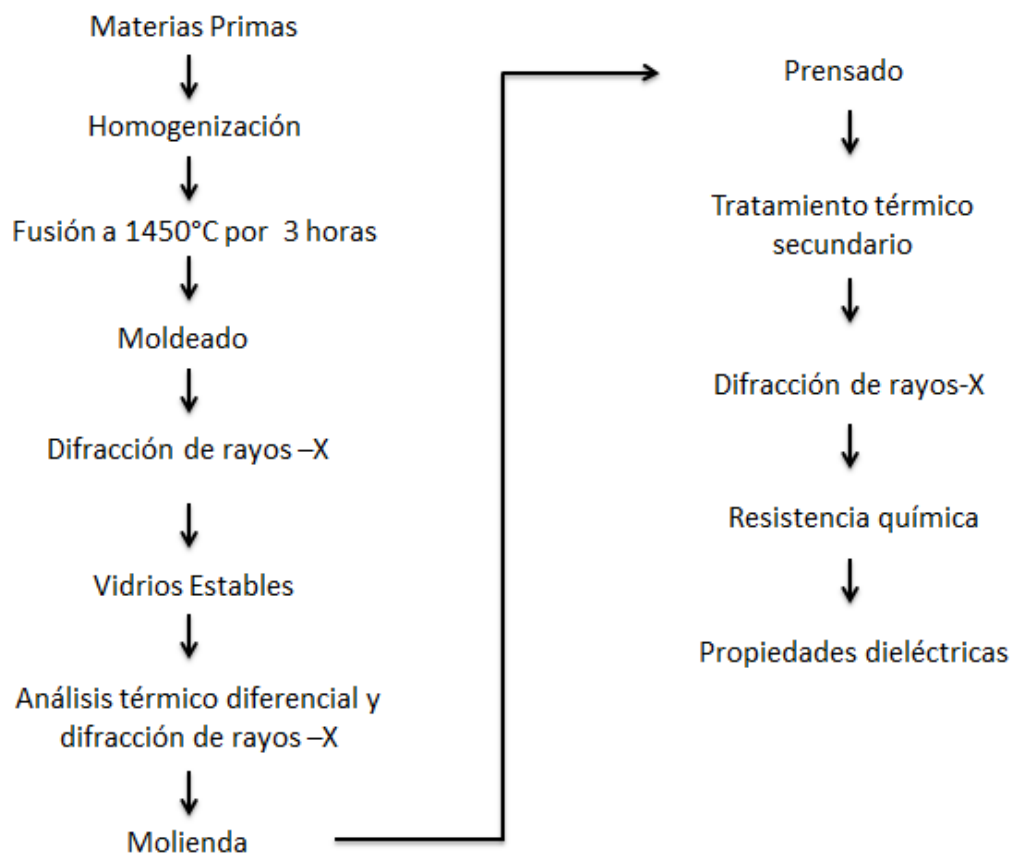
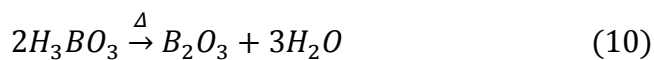
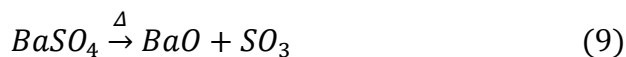


Figura 6. Diagrama de flujo del proceso de experimentación.

4.1 Materias primas

Previamente se recibieron las materias primas (reactivos) que se utilizaron en el presente proyecto. Los reactivos utilizados fueron, el óxido de niobio (Nb_2O_5) marca Sigma-Aldrich, óxido de titanio (TiO_2) marca Aldrich y el óxido de aluminio (Al_2O_3) de la marca Riedel-de Haën, así como sulfato de bario (BaSO_4) y ácido bórico (H_3BO_3) de la marca Jalmek. Estos últimos fueron utilizados como precursores del óxido de boro y del óxido de bario respectivamente. Las materias primas antes mencionadas presentan un grado de pureza del 99.9%.

Para calcular la cantidad que se requirió pesar de los precursores para obtener la cantidad idónea de los óxidos deseados, se utilizaron factores gravimétricos de introducción que se calculan con el peso molecular y el coeficiente estequiométrico de la reacción de cada compuesto (ec 9-11).



$$F_g = \frac{(PM_r)(CE_r)}{(PM_p)(CE_p)} \quad (11)$$

donde el factor gravimétrico F_g corresponde a la relación de producto del peso molecular del precursor, PM_r , por el coeficiente estequiométrico del precursor, CE_r , entre el producto del peso molecular del óxido a obtener, PM_p , por el coeficiente estequiométrico del óxido a obtener CE_p (ec. 11). Posteriormente se obtuvo la cantidad en gramos del óxido deseado, a partir de la cantidad en gramos del precursor entre el factor gravimétrico.

4.2 Preparación y caracterización del material vitrocerámico

A continuación se presenta la justificación así como una descripción de las técnicas de caracterización utilizadas.

4.2.1 Preparación de muestras vítreas

El proceso de fusión del vidrio empieza con la realización del cálculo de las materias primas que se introducirán al horno. Una vez que se tienen las cantidades estequiométricas para cada composición, éstas son pesadas cuidadosamente para posteriormente llevarlas a un proceso de mezclado. Las mezclas de los reactivos son llevadas a un mortero de ágata para su molienda y

homogenización. La molienda realizada es para asegurarse de obtener tamaños de partículas menores y así generar una mayor área superficial para tener una reacción más eficiente.

Las muestras preparadas se trasladaron a crisoles de platino (fig. 7) que posteriormente se introdujeron en un horno eléctrico marca Lindberg-Blue M modelo BF51433C-1 (fig. 8), en el que se programó un rampa de calentamiento a 10°C/min, hasta alcanzar una temperatura de 1450°C, la cual se mantuvo durante 3 horas. Al terminar este tratamiento los crisoles de platino se sacaron del horno y la masa fundida se vació en diferentes medios. Primero se vació sobre una placa de acero inoxidable para corroborar la aparición de cristalización espontánea. También se utilizó un molde cilíndrico de acero inoxidable (fig. 9) con dimensiones 10.5 cm de largo, 5 cm de ancho, 3.5 cm de alto y 1 cm de diámetro de cada orificio y para la tercera forma de vaciado en agua, se empleó un recipiente hecho de peltre con capacidad de 2 L. (fig. 10).

La diferencia de temperatura entre la masa fundida y el lugar donde se vació la muestra, favoreció el congelamiento del estado amorfo en un sólido rígido, logrando obtener un vidrio (para ciertas composiciones investigadas).



Figura 7. Crisoles de platino.



Figura 8. Horno Lindenberg-Blue M de alta temperatura (1500°C) para la fusión del vidrio.



Figura 9. Molde de acero inoxidable.



Figura 10. Vaso de peltre de 2 L.

Las muestras producidas fueron analizadas inicialmente de manera visual para clasificarlas dependiendo de sus características, en alguna de sus siguientes categorías:

- Presencia de cristalización superficial.
- Estructura vítrea o cristalina.
- Fracción cristalizada de la muestra.

4.2.2 Análisis térmico diferencial (ATD)

En el ATD se mide la diferencia de temperatura entre una muestra y un material de referencia, ambos sometidos al mismo proceso de tratamiento térmico. Esta técnica es utilizada como una orientación previa acerca de las propiedades térmicas del vidrio, como la temperatura de transición vítrea (T_g), y para deducir de manera aproximada los puntos de viscosidad importantes. El

proceso de cristalización se asocia a un proceso exotérmico, el cual se manifiesta como un pico hacia la parte superior del eje de las abscisas, mientras que el proceso de fusión está asociado a un evento endotérmico, el cual se puede observar como un pico hacia abajo en el eje de las abscisas. La dependencia del grado de transformación con el tiempo puede ser determinada mediante un estudio cinético mediante ATD ⁽⁶⁴⁾.

Los vidrios obtenidos por enfriamiento en agua tridestilada fueron analizados en ATD, para así poder establecer las probables temperaturas a las cuales se forman las distintas fases cristalinas. El equipo que se utilizó para dichas pruebas fue un equipo analizador térmico simultáneo ATD-ATG marca TA Instruments modelo SDT 2960 (fig. 11). Los análisis se realizaron con una velocidad de calentamiento de 10°C/min dentro del intervalo de temperatura que comprende desde 25°C hasta 1250°C, en crisoles de platino; la atmósfera que se utilizó fue de aire estático y como material de referencia se empleó alúmina. Dicho equipo cuenta con el software (TA Analyzer) que permite observar la evolución del experimento así como visualización de gráficas a partir de datos obtenidos.



Figura 11. Analizador térmico ATD-TGA.

4.2.3 Prensado

El vidrio se obtuvo como tipo frita, por lo cual para someterse a un tratamiento térmico, se optó por la elaboración de pastillas (1 cm de diámetro) para su mejor manejo. Para la fabricación de las pastillas, es necesario un proceso de molienda con un mortero de ágata hasta la obtención de un tamaño de partícula de malla #100 (150 μm). Con los polvos se formaron pastillas en una prensa Carver modelo 4350-L (fig. 12) utilizando un programa de prensado de 3 t/1min, 6 t/1min, 8 t/2min y 9 t/2min. Las pastillas así obtenidas fueron sometidas a un tratamiento térmico secundario.



Figura 12. Prensa Carver 4350-L.

4.2.4 Tratamiento térmico secundario

Para la determinación del tratamiento térmico secundario se tomaron como base los resultados obtenidos de la caracterización del vidrio por análisis ATD. La producción del material vitrocerámico se realizó por cristalización controlada en un horno eléctrico con los parámetros previamente establecidos, utilizando un horno modelo marca Vulcan modelo 3-550 (fig. 13). La identificación de las fases cristalinas producidas después de dicho tratamiento se determinó por análisis de difracción de rayos-X en polvos.



Figura 13. Horno eléctrico Vulcan 3-550.

4.2.5 Análisis por difracción de rayos-X en polvos (DRX)

La técnica de difracción de rayos-X en polvos es una de las más empleadas para caracterizar cerámicos, ya que es una técnica analítica rápida, la cual permite identificar fases cristalinas en dichos materiales; también sirve para el estudio progresivo de transiciones de fases cristalinas dependientes con el tratamiento térmico. En la técnica de DRX se hace incidir un haz monocromático de rayos-X sobre la muestra. La muestra a analizar debe de estar finamente pulverizada para que los granos y/o policristales estén presentes en todas las orientaciones posibles, para que todas las distancias interplanares de un cristal, o las reflexiones de 2θ aparezcan en un patrón ⁽⁶⁵⁾. El difractómetro que se utilizó es marca SIEMENS modelo D5000 (fig. 14) con

radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5618\text{\AA}$) el cual opera con un voltaje de 35 KV y una corriente de 25 mA. El análisis de las fases cristalinas presentes se llevó a cabo mediante comparación de los patrones de difracción obtenidos experimentalmente con los reportados en la base de datos del equipo PDF2-ICDD compilados por la Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).



Figura 14. a) Difractómetro de rayos-X en polvos SIEMENS D-5000,
b) goniómetro, θ , 2θ .

4.2.6 Pruebas de resistencia al ataque químico

Las pruebas de resistencia al ataque químico se realizaron en base a dos normas. La primera es para resistencia en agua que debe de cumplir con la norma JISR-3520⁽⁶⁶⁾ de Japón. La segunda es el estándar para resistencia a medios alcalinos y ácidos, la norma Rusa que rige esto es la GOST 10134-62⁽⁶⁷⁾. Se tomaron como base estas normas extranjeras debido a la facilidad de cálculo en la pérdida de peso del material vítreo. Para la resistencia al medio acuoso, se colocó una muestra en polvo en 50 ml de agua desionizada a 96°C durante 60 minutos. Para las pruebas en medio ácido y alcalino se utilizó una cantidad conocida de la muestra en polvo la cual se puso en contacto con disoluciones de NaOH y HCl de concentración 1N por un período de 180 minutos a 96°C. Una vez transcurrido el tiempo establecido las muestras se filtraron con papel filtro, se dejaron secar para un posterior pesado, y se cuantificó la pérdida de peso para estimar el porcentaje de pérdida de masa. Dichos experimentos se realizaron por triplicado.

Los requerimientos para las pruebas de los estándares se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Condiciones empleadas para las pruebas de resistencia al ataque químico.

Parámetro	Resistencia al medio neutro	Resistencia al medio ácido	Resistencia al medio básico
Solución empleada	Agua destilada	HCl 1N	NaOH 1N
Peso de la muestra (g)	2	10	10
Tamaño de partícula del polvo (μm)	0.1-0.3	0.1-0.3	0.1-0.3
Volumen de solución (ml)	50	100	100
Tiempo de tratamiento (min)	60	180	180
Temperatura de tratamiento ($^{\circ}\text{C}$)	96	96	96

4.2.7 Propiedades dieléctricas

Para la medición de las propiedades dieléctricas se empleó la técnica de espectroscopia de impedancia, la cual es utilizada para describir la respuesta de un material dieléctrico a voltajes aplicados como función de la frecuencia. Se empleó un analizador de impedancia marca HP modelo 4248 (fig. 15). Se utilizó una cortadora de diamante de baja velocidad marca Struers, con la cual se fabricaron discos delgados de material vitrocerámico de 1 mm de espesor y 1 cm de diámetro, las caras de éstos fueron pulidas y recubiertas con plata coloidal para volver la superficie conductora. Las muestras se colocaron en un

circuito RC simple paralelo (fig. 16) el cual es el equivalente a un capacitor. Cuando se le aplica un voltaje a este circuito es posible registrar la corriente de respuesta y obtener un valor de impedancia. La respuesta obtenida se modeló con circuitos equivalentes RC en paralelo.



Figura 15. Espectrómetro de impedancia HP 4228.

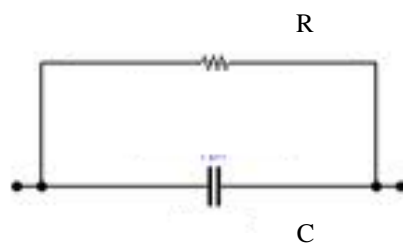


Figura 16. Circuito equivalente de un capacitor.

CAPÍTULO 5

Resultados y discusión

En la tabla 2 se presentan las composiciones de las muestras preparadas para obtener la vitrificación de la fase $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$.

Tabla 2. Composiciones en % mol para la vitrificación de la fase $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$.

# Muestra	% BaO	% Nb_2O_5
1	71.42	28.28
2	62.00	38.00

En la figura 17 se presenta una imagen (fotografía) de una muestra llevada a fusión donde se puede observar una fase líquida (fusión) sin embargo la mezcla no fluyó.



Figura 17. Imagen de la muestra 1 con composición 71.42% BaO y 28.58% Nb₂O₅.

El análisis por DRX de la muestra 1 se observó la presencia de fases cristalinas correspondientes a los compuestos binarios de BaO y Nb₂O₅ así como los reactivos usados como materia prima (fig. 18).

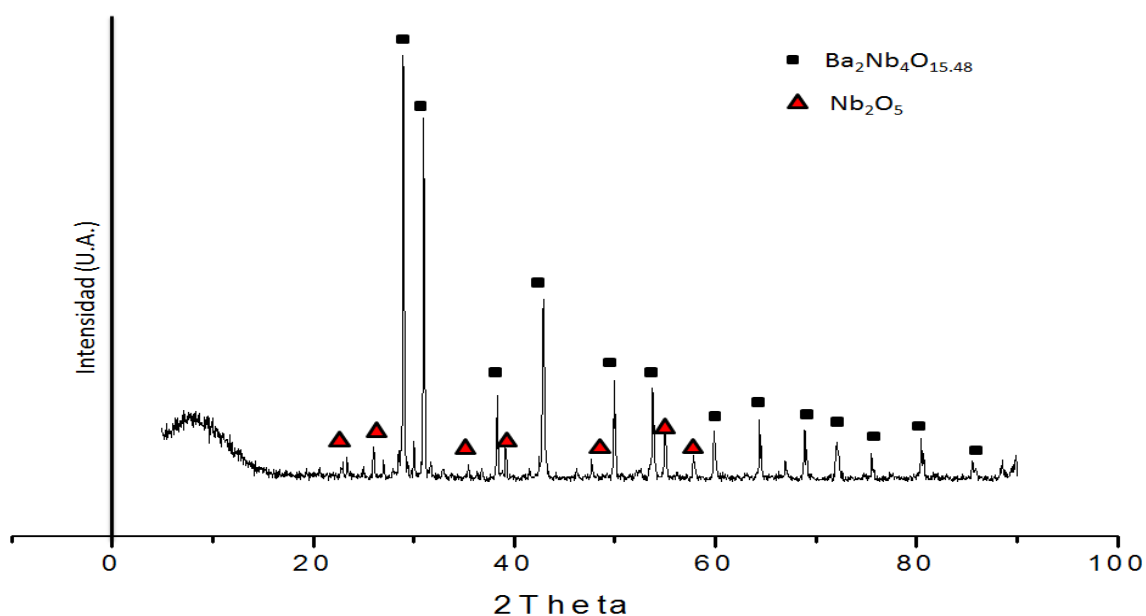


Figura 18. Los patrones de difracción de la muestra 1 (71.42% mol de BaO y 28.28% mol de Nb₂O₅)

De los resultados obtenidos en el análisis por DRX se concluye que la muestra 1 no presentó fusión congruente ya que se detectó la presencia de materia prima sin fundir.

El fundido de la muestra 2 se preparó en base a la información reportada en el diagrama de fases binario (fig. 19) en el cual se presenta un eutéctico en la composición de 38% mol de Nb_2O_5 y 62% de BaO a una temperatura de 1345°C .

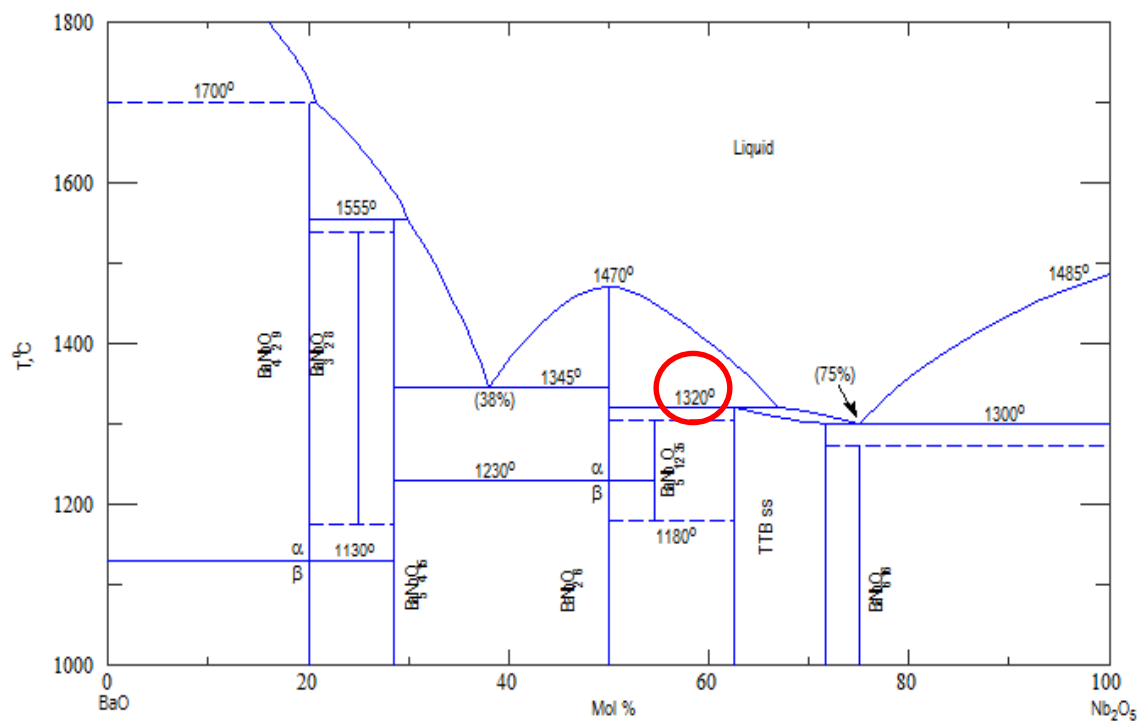


Figura 19. Diagrama de fases binario BaO-Nb₂O₅.

En la figura 20 se puede observar que el material si fundió y fluyó al momento de vaciarlo sobre una placa de acero.



Figura 20. Imagen de la muestra 2 con composición de 62% mol BaO y 38% mol Nb₂O₅.

El material fundido se analizó por DRX (fig. 21), y no se encontró la presencia de ninguna de las fases de las materias primas. De los resultados de este experimento se puede afirmar que se logró una fusión, pero no se obtuvo masa vítrea. Aunque se logró obtener fases de niobato de bario, al no conseguir el estado vítreo, se incrementa la dificultad de lograr un buen control de las fases cristalinas que se desean generar así como el dominio del tamaño de grano durante su crecimiento.

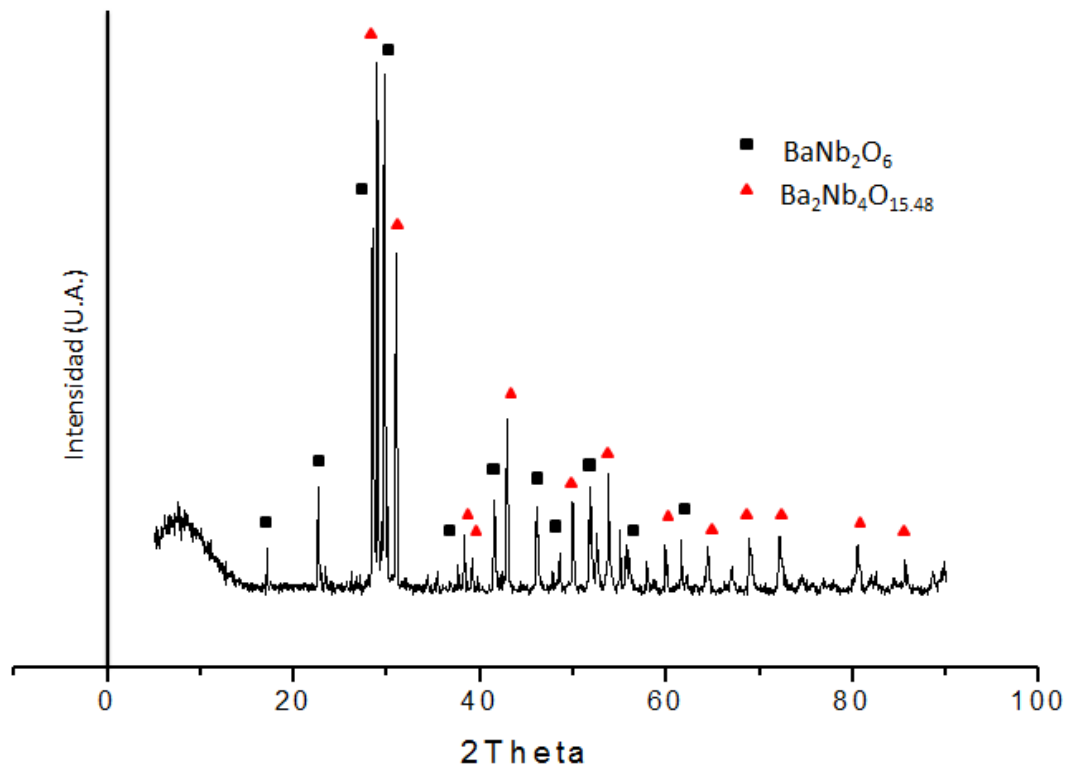


Figura 21. Patrón de difracción de la muestra 2.

Con el propósito de lograr la vitrificación se hicieron modificaciones en la composición, las cuales se presentan en la tabla 3. Se añadió TiO_2 para promover la formación de vidrio, adicionalmente se sabe que al fundir este óxido en conjunto con el BaO y Nb_2O_5 es posible la formación de titanatos de bario, lo cual favorecería las propiedades dieléctricas de los materiales propuestos ya que estas fases cuentan con dichas propiedades. Los resultados obtenidos para dichas composiciones fueron materiales totalmente cristalizados.

Tabla 3. Composiciones (% mol) con cristalización total

No	% BaO	% Nb ₂ O ₅	% TiO ₂	% B ₂ O ₃	% Al ₂ O ₃
3	28.53	4.74	66.73	0	0
4	27.33	7.32	65.35	0	0
6	54.99	39.38	5.08	0	0
7	33.23	22.25	44.50	0	0
10	21.70	3.61	50.75	23.91	0
12	15.58	17.95	29.92	27.50	9.22
15	44.47	12.82	42.70	0	0
22	39.89	10.03	35.06	14.99	0
32	44.47	12.82	47.20	0	0
35	30.63	31.14	38.21	0	0
36	25.84	25.55	38.76	9.83	0
37	19.81	19.81	29.70	30.62	0

Las imágenes de la figura 22 corresponden a la composición 15, la cual, una vez llevada a fusión, se vació sobre una placa de acero inoxidable a temperatura ambiente. En los diferentes ángulos de las imágenes se puede observar que la vitrificación no tuvo lugar en la muestra.



Figura 22. Imágenes de la muestra 15 A) vista superior, B) vista inferior y C) vista lateral.

Tratando de evitar la cristalización espontánea se decidió cambiar el método de subenfriamiento al vaciar los materiales en agua destilada a baja temperatura (5°C), sin embargo como se puede observar en la figura 22, los materiales aun presentaban cristalización espontánea.



Figura 23. Imagen de la muestra 32 con un subenfriamiento en agua destilada fría.

De acuerdo con los resultados obtenidos se decidió modificar la composición a las muestras 36 y 37. Se les añadieron 5 y 10% en peso de óxido de boro (B_2O_3 , T.f. $450^\circ C$) para favorecer la formación de las redes vítreas y disminuir el punto de fusión de los compuestos haciendo que se disuelvan de manera homogénea y ayudar a la formación de la masa vítrea durante el vaciado.

En la figura 24 se observa que inclusive con la adición de B_2O_3 se sigue obteniendo una masa totalmente cristalizada.

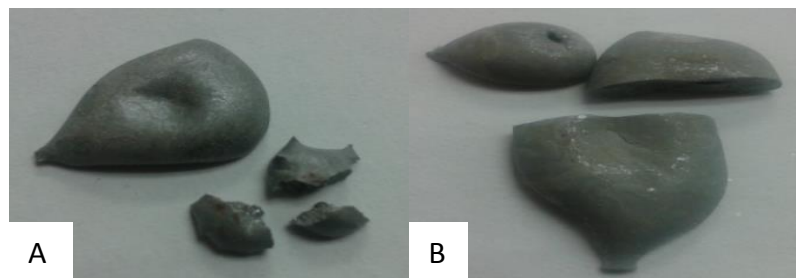


Figura 24. Imágenes de A) muestra # 36 con adición 5% peso B_2O_3 y B) muestra #37 con adición de 10% peso B_2O_3 .

Buscando obtener vitrificación total se le adiciono Al_2O_3 en diferentes proporciones, ya que este oxido es un modificador de red vítrea lo cual ayudara a la formación del vidrio, sin embargo no se observó un decremento importante en la cristalización. En la tabla 4 se muestran las composiciones con la adición de diferentes cantidades de B_2O_3 y Al_2O_3 con las cuales se obtuvo vitrificación incipiente.

Tabla 4. Composiciones % mol con vitrificación incipiente.

No.	% BaO	% Nb ₂ O ₅	% TiO ₂	% B ₂ O ₃	% Al ₂ O ₃	Descripción
9	23.97	15.65	31.30	29.56	0	Vitrificó la superficie
11	21.63	14.46	27.68	27.07	9.14	
13	21.36	14.28	28.57	26.73	9.64	Vitrificó el 50%
14	22.27	14.81	30.11	28.02	4.77	
16	34.47	9.86	33.00	22.65	0	
18	31.99	9.20	30.69	28.09	0	Vitrificó más del 50%
19	31.99	9.20	30.69	28.09	0	Vitrificó el 50%
20	30.48	8.79	29.30	26.84	3.98	
21	31.94	7.57	25.35	23.27	11.85	
24	31.94	7.57	25.35	23.27	11.85	
39	31.39	11.39	28.36	28.84	0	Vitrificó la superficie
40	32.33	7.15	33.02	27.48	0	Vitrificó el 50%
41	36.05	6.36	29.10	24.28	4.13	Vitrificó más del 50%
42	26.60	6.21	25.08	23.79	16.29	
43	28.68	6.23	28.64	24.03	12.24	

Debido a la cantidad de experimentos realizados, los cuales dieron como resultado vitrificación incipiente, se decidió presentar solo los resultados correspondientes a las muestras 16, 18, 19, 41, 42 y 43. En la figura 25 se muestran los resultados correspondientes a la muestra 16, con una adición de un 15% peso de B₂O₃. Se observó un decremento en la viscosidad por lo que el

material fundido fluyó mejor, al momento de vaciarlo sobre la placa de acero. Se observó cristalización superficial, así como un cambio de coloración en la fase cristalina. Por otro lado en la parte inferior de la muestra que fue la primera en hacer contacto con la placa de acero se observa una fase vítrea de un color naranja. En la vista lateral se puede observar la delimitación que hay entre la fase cristalina y la fase vítrea.



Figura 25. Imágenes de la muestra 16: A) vista superior, B) vista inferior, C) vista lateral.

En base a los resultados obtenidos para la muestra 16, se decidió incrementar la cantidad de B_2O_3 para tratar de eliminar la fase cristalina de color blanco que aparece en la parte superior. Los resultados obtenidos se pueden mostrar en la figura 26, no se muestra una variación apreciable con la adición de B_2O_3 , ya que se siguió observando la fase cristalina en la parte superior de la muestra, y en la vista lateral se ve que no hay un cambio sustancial en la presencia de fase vítrea y cristalina.



Figura 26. Imágenes de la muestra 19: A) vista superior, B) vista inferior y C) vista lateral.

En base a los resultados obtenidos se pudo determinar que el crecimiento de la fase cristalina se ve afectada por la velocidad de enfriamiento, dado que ésta no es lo suficientemente rápida para poder disipar el calor de toda la muestra y así evitar la cristalización. En la muestra 18 se cambió la velocidad de subenfriamiento al realizar el vaciado sobre dos placas de acero inoxidable proveniente enfriadas. El volumen de masa vítrea aumentó de manera considerable, sin embargo se siguieron obteniendo pequeñas cantidades de fase cristalina de manera aleatoria en toda la muestra (fig. 27).



Figura 27. Imagen de la muestra 18. Masa vítrea con fase cristalina en color blanco.

Se modificó la composición de las muestras 41 y 43, adicionando un 20% en peso de B_2O_3 . También a estas dos muestras se les agregó un 5 y 15% peso de Al_2O_3 , respectivamente, ya que este óxido también es modificador de red vítrea. Los resultados obtenidos se representan en la figura 28. En la que se observa que prácticamente no hubo cambios con la adición de diferentes contenidos de Al_2O_3 . En las imágenes se puede observar claramente que se logró obtener un mayor porcentaje de masa vítrea, aunque se sigue teniendo fase cristalina en la parte interna y superior de la muestra.

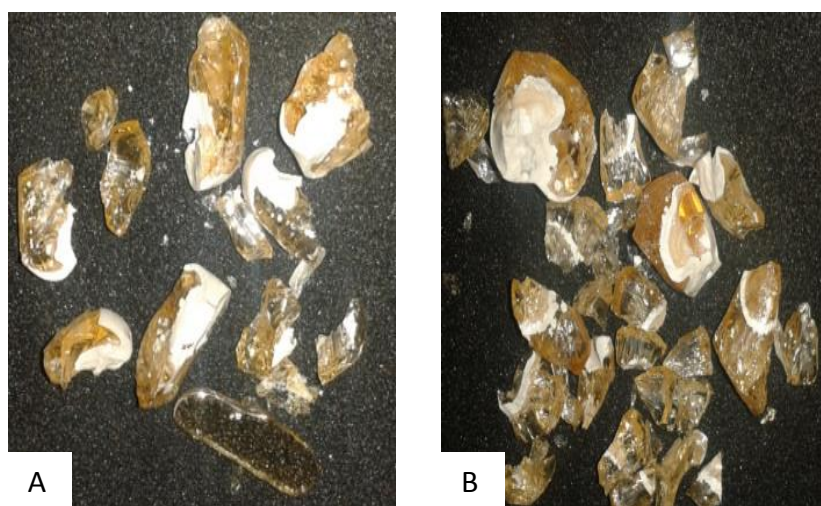


Figura 28. Imágenes de la A) muestra 41: 20% peso B_2O_3 y 5% peso Al_2O_3 ; B) muestra 43: 20% peso B_2O_3 y 15% peso Al_2O_3 .

A la muestra 42 se le adicionó 20% peso de B_2O_3 y 20% peso de Al_2O_3 . Los resultados obtenidos muestran un incremento de la fase vítrea, sin embargo se

sigue obteniendo fase cristalina de color blanco en la parte superior de la muestra (fig. 29).



Figura 29. Imagen de la muestra 42: 20% B_2O_3 y 20% Al_2O_3 .

El sistema investigado contiene 5 componentes, por lo cual resulta complicado tratar de graficar un campo de vitrificación que los incluya a todos. Se desarrollaron una serie de diagramas para simplificar los campos de vitrificación variando los componentes de cada campo.

1. Diagrama de la $[Nb_2O_5]$ vs. la suma de $[BaO] + [TiO_2] + [B_2O_3] + [Al_2O_3]$.

En la figura 30 se graficó el porcentaje en peso del óxido de niobio vs la suma de los porcentajes en peso de los óxidos restantes. La zona en la que se obtuvo vitrificación incipiente se encuentra en el intervalo de composición 12 a 35% de Nb_2O_5 .

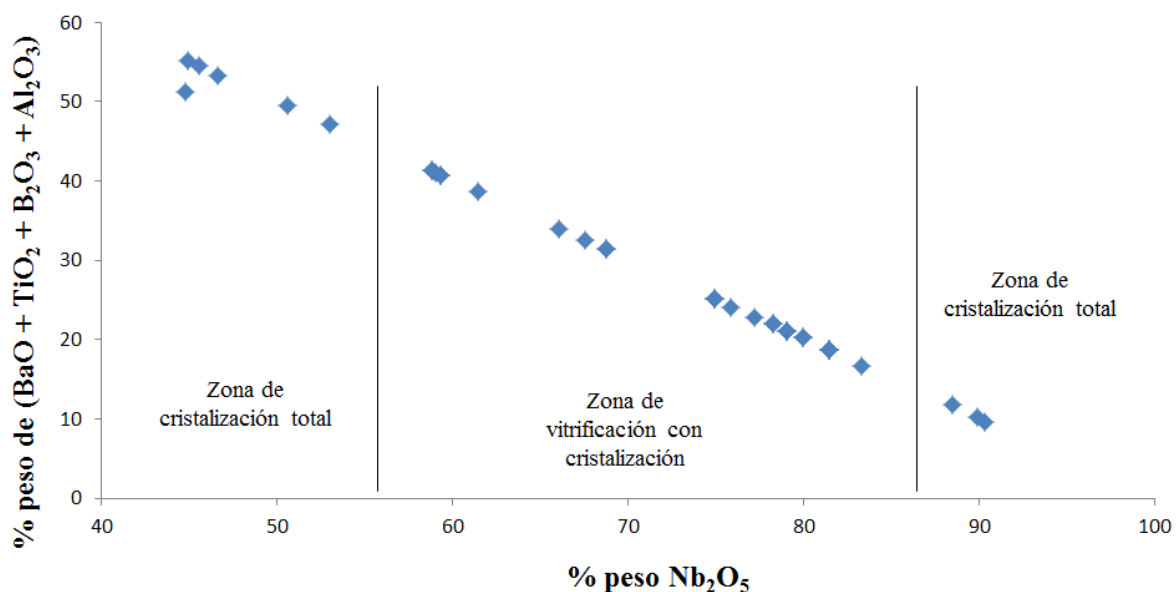


Figura 30. Influencia del contenido de porcentaje peso de Nb_2O_5 sobre la vitrificación del sistema $\text{BaO-Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

2. Diagrama de la $[\text{Nb}_2\text{O}_5]$ vs. $[\text{B}_2\text{O}_3]$.

El diagrama presentado en la figura 31 muestra la influencia de la relación del B_2O_3 como formador de red vítrea. En esta gráfica se observa la misma tendencia que la mostrada en la figura 30 donde los porcentajes en peso del Nb_2O_5 adecuado se encuentran entre 12 y 35% peso, mientras el porcentaje en peso del B_2O_3 se encuentra entre 13 y 18% peso.

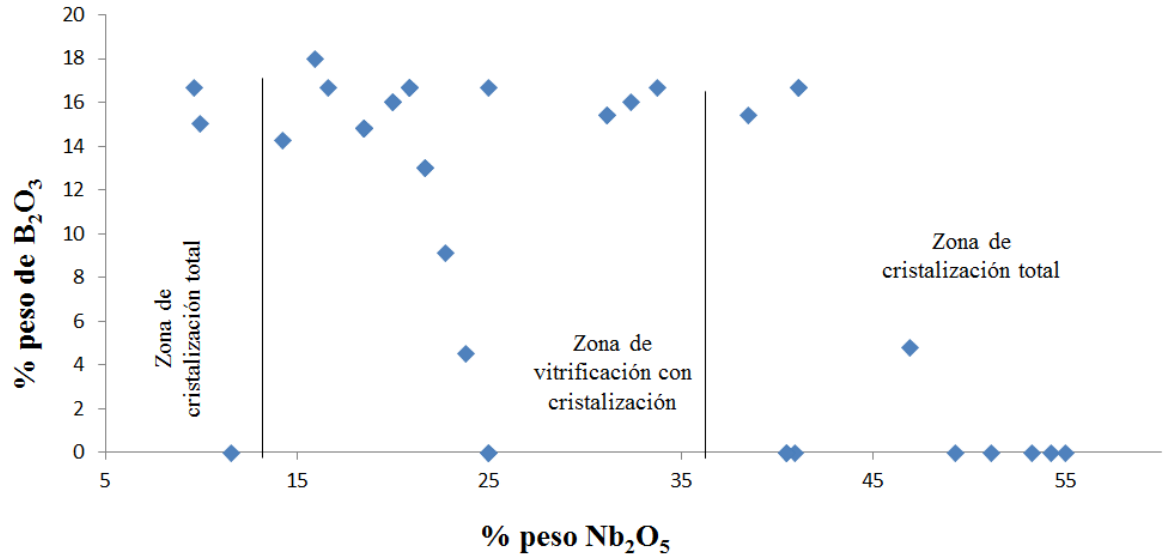


Figura 31. Influencia del contenido en por ciento en peso de B_2O_3 como formador de red vítrea del sistema $\text{BaO-Nb}_2\text{O}_5\text{TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3. Diagrama de la $[\text{Nb}_2\text{O}_5]$ vs. la suma de $[\text{B}_2\text{O}_3] + [\text{Al}_2\text{O}_3]$.

El diagrama presentado en la figura 32 muestra la influencia de la relación del contenido de Nb_2O_5 y los formadores de red vítrea (B_2O_3 y Al_2O_3) sobre la vitrificación del sistema. El diagrama muestra un comportamiento similar al observado en las gráficas anteriores encontrando las zonas de cristalización total en las regiones laterales de dicha gráfica, y la zona que presenta vitrificación y cristalización se localiza en la parte central.

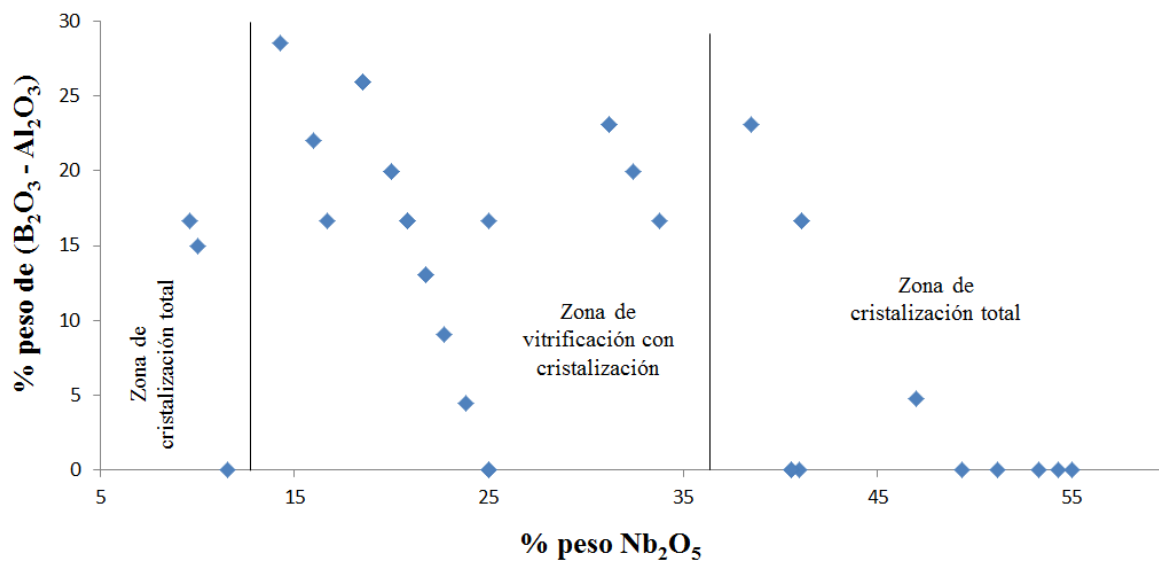


Figura 32. Influencia del contenido de los formadores (B_2O_3 y Al_2O_3) de red vítrea en el sistema $\text{BaO-Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Se analizaron los campos de vitrificación y se seleccionó la muestra 15 para pruebas posteriores. Se decidió cambiar el método de subenfriamiento al vaciar los fundidos en agua destilada fría y se agregaron diferentes porcentajes de B_2O_3 . Las composiciones utilizadas se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Composiciones con adiciones de B_2O_3 vaciadas en agua destilada fría.

No	% mol BaO	% mol Nb ₂ O ₅	% mol TiO ₂	% mol B ₂ O ₃
31	40.62	12.05	39.05	8.25
30	37.23	10.69	35.72	16.35
25	34.47	9.86	33	22.65
29	31.99	9.20	30.69	28.09

Los resultados obtenidos del subenfriamiento en agua destilada se muestran en la figura 33 donde se puede observar que se logró obtener una masa vítrea libre de cristales al tener una mayor velocidad de enfriamiento y de esta manera detener la cristalización espontánea.

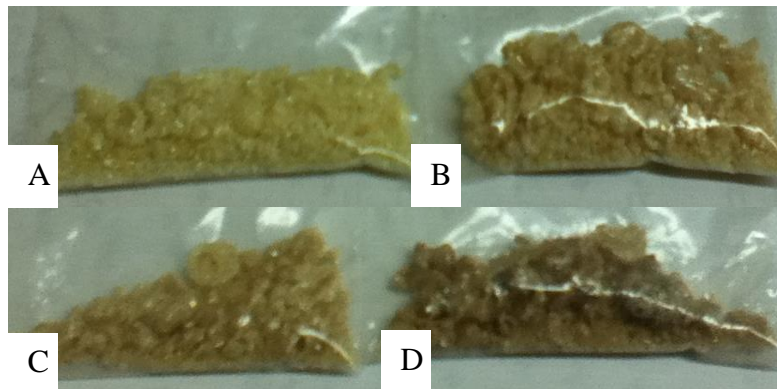


Figura 33. Imágenes de la masa vítrea libre de cristales: A) muestra 31, B) muestra 30, C) muestra 25 y D) muestra 29.

La masa vítrea obtenida del subenfriamiento en agua destilada de las muestras antes mencionadas se analizó por DRX para confirmar la obtención del vidrio.

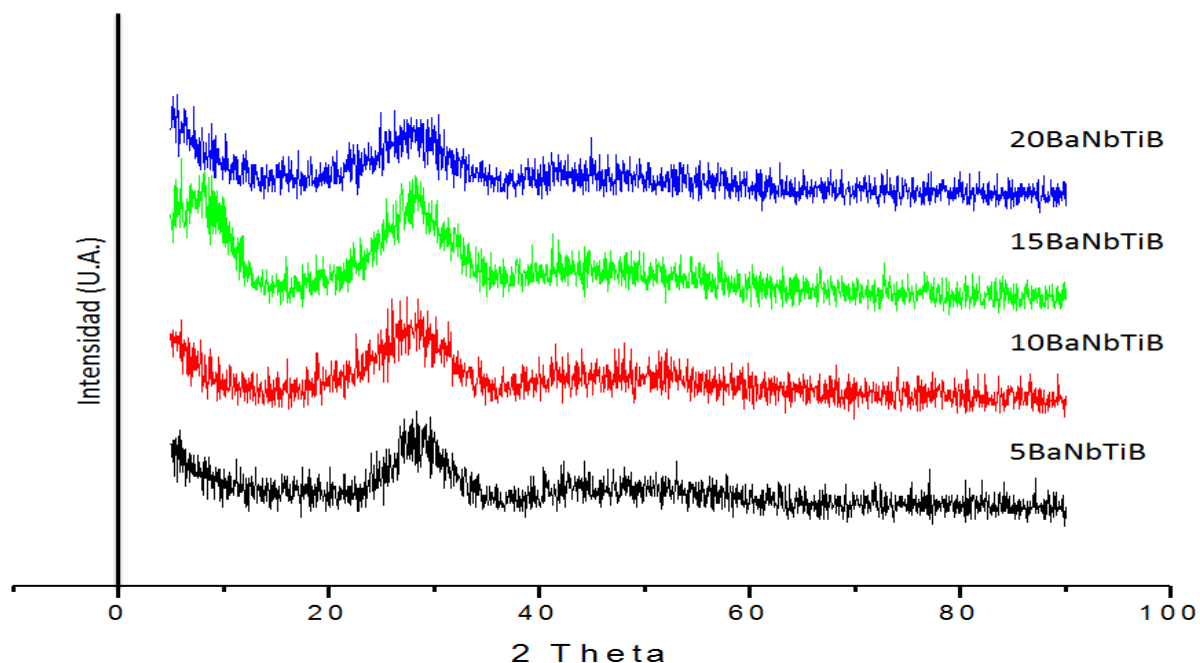


Figura 34. Los patrones de difracción con diferentes adiciones de B_2O_3 .

Los difractogramas en la figura 34 muestran patrones de difracción típicos de materiales amorfos, por lo que se confirma que se obtuvieron vidrios mediante un subenfriamiento en agua destilada. Posteriormente los vidrios obtenidos se analizaron mediante un Analizador Térmico Diferencial (ATD). En los termogramas (fig. 35) se observa un pico exotérmico que se atribuye a un proceso de cristalización, mientras un pico endotérmico es atribuido a un proceso de fusión.

Tomando en cuenta los resultados obtenidos por el ATD se prosiguió con un tratamiento térmico de los diferentes vidrios. Las temperaturas a las cuales se sometieron los vidrios fueron la de cristalización (T_c) y fusión incipiente (T_f). La T_g de las diferentes muestras se encuentra a 650°C, 640°C, 640°C y 630°C para los porcentajes de 5, 10, 15 y 20% de B_2O_3 .

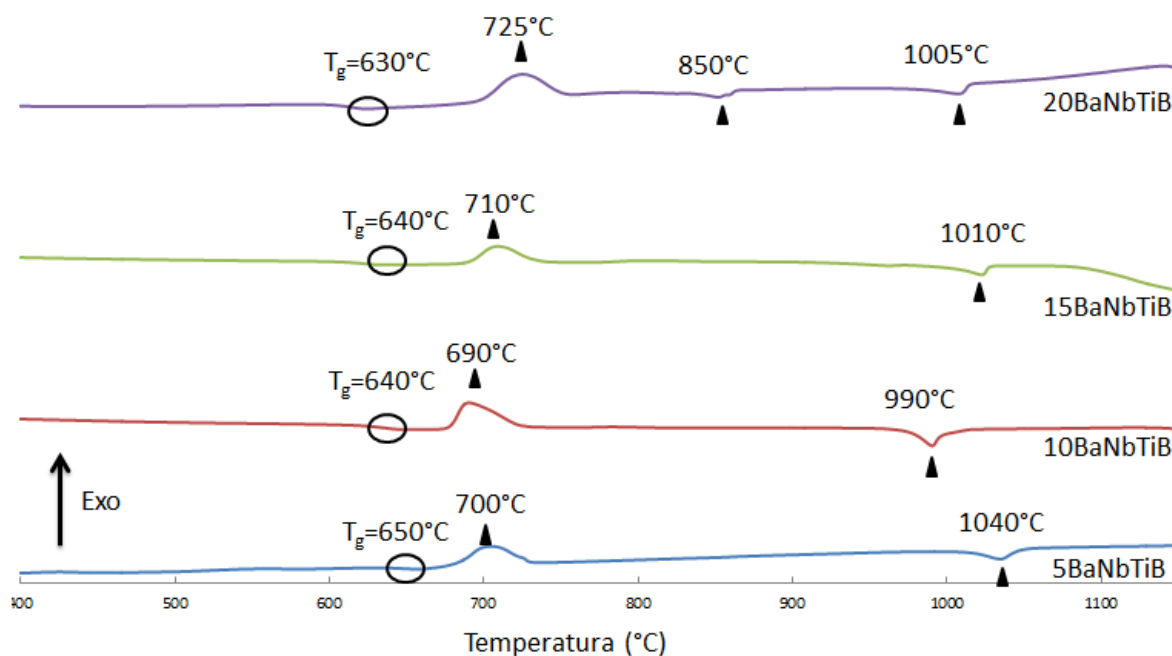


Figura 35. Termogramas de los vidrios obtenidos, mostrando eventos de cristalización y fusión.

El vidrio obtenido fue molido hasta la obtención de polvos finos (150 μ m). Los cuales fueron prensados en forma de pastillas de 1 cm. de diámetro utilizando un programa de diferentes presiones 3 t/1min, 6 t/1min, 8 t/2min y 9

t/2min. Las pastillas obtenidas se sometieron a diferentes temperaturas dependiendo de la temperatura de fusión incipiente y cristalización. El tratamiento térmico tuvo una duración de 2 h⁽¹⁰⁾ con una rampa de calentamiento de 10°C/min. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

La pastilla con la adición del 5% en peso de B₂O₃ fue tratada a 700°C (T_c) y a 1040°C (T_f). Como se muestra en la figura 36 la temperatura aparentemente no le afectó.

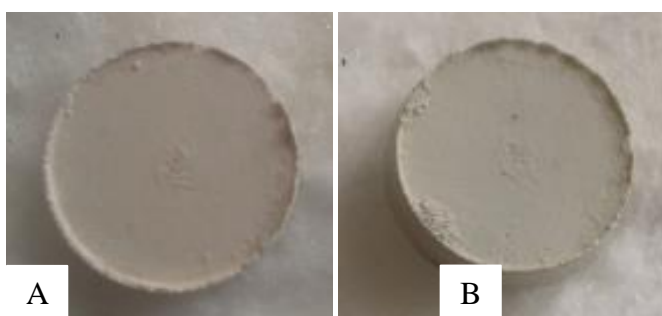


Figura 36. Imágenes de las pastillas con una adición del 5% en peso de B₂O₃:

A) T=700°C y B) T=1040°C.

Una vez tratadas las pastillas se analizaron por DRX (fig.37). Así, en el difractograma a 700°C se puede observar una fase cristalina correspondiente a titanato de aluminio y bario ($\text{Ba}_4(\text{Ti}_{0.833}\text{Al}_{0.167})_{12}\text{O}_{27}$), mientras que a la temperatura de 1040°C hay dos fases cristalinas correspondientes a titanato de niobio y bario ($\text{Ba}_3\text{Nb}_{3.2}\text{Ti}_5\text{O}_{21}$) y un titanato de bario (BaTiO_3). También se

obtuvo una reflexión con una intensidad mayor a las de otras fases en un ángulo 2θ de 28° , por lo que inicialmente se supuso la presencia de una nueva fase, ya que esta reflexión no coincidía con ningún patrón de DRX reportado en la base de datos. Una búsqueda exhaustiva demostró que dicha reflexión coincidió con una fase de titanato de aluminio y bario ($\text{Ba}_4(\text{Ti}_{0.833}\text{Al}_{0.167})_{12}\text{O}_{27}$), por lo que se sospechó que la muestra se había contaminado de óxido de aluminio, procedente del recubrimiento de refractario del horno utilizado para llevar a cabo la fusión ya que la muestra no incluía este óxido en su composición. Se repitieron los experimentos tapando los crisoles de platino, así como vaciándolos en recipientes de plástico para eliminar toda posible fuente contaminación. No obstante la fase de titanato de aluminio y bario ($\text{Ba}_4(\text{Ti}_{0.833}\text{Al}_{0.167})_{12}\text{O}_{27}$) seguía apareciendo, por lo que se llegó a la conclusión que se estaba obteniendo una fase metaestable isoestructural, dada la pureza de los materiales de partida que se utilizaron.

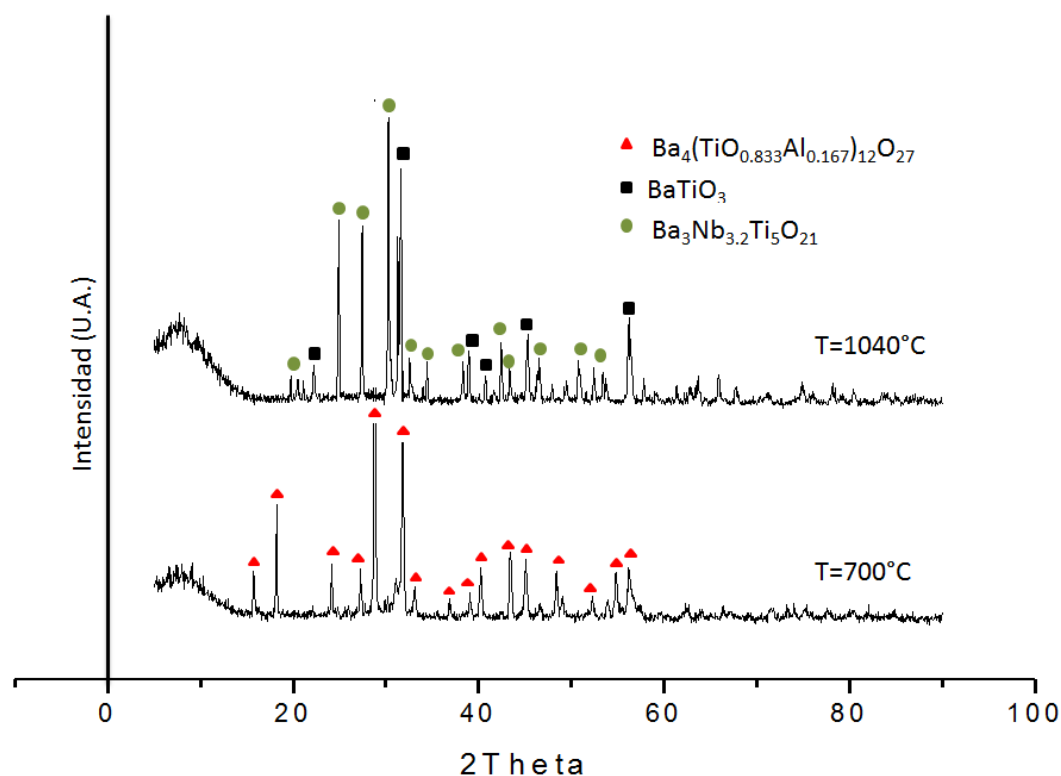


Figura 37. Patrón de difracción de la muestra con la adición de 5% en peso de B_2O_3 , a la temperatura de cristalización (700°C) y a la de fusión incipiente (1040°C).

La pastilla adicionada con el 10% en peso de B_2O_3 , se trató a una temperatura de 690°C (T_c) y a 990°C (T_f). A la temperatura del segundo tratamiento térmico se observó que las pastillas no sufren un cambio en la superficie de la misma (fig. 38).

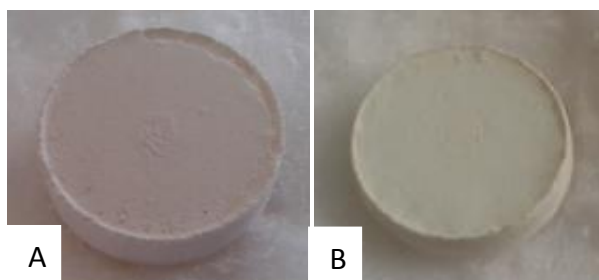


Figura 38. Imágenes de las pastillas con una adición del 10% en peso de B_2O_3 :

A) $T=690^{\circ}C$ y B) $T=990^{\circ}C$.

Se analizó por DRX (fig. 39), donde a la temperatura de $690^{\circ}C$ se observó una fase cristalina de titanato de aluminio y bario ($Ba_4(Ti_{0.833}Al_{0.167})_{12}O_{27}$), en cuanto a la temperatura de $990^{\circ}C$ se obtuvieron dos fases cristalinas coincidentes con el titanato de niobio y bario ($Ba_3Nb_4Ti_4O_{21}$) y al niobato de bario ($Ba_2Nb_5O_9$). Como se puede ver a la temperatura más alta ($990^{\circ}C$) no aparece la fase con supuesta contaminación de óxido de aluminio.

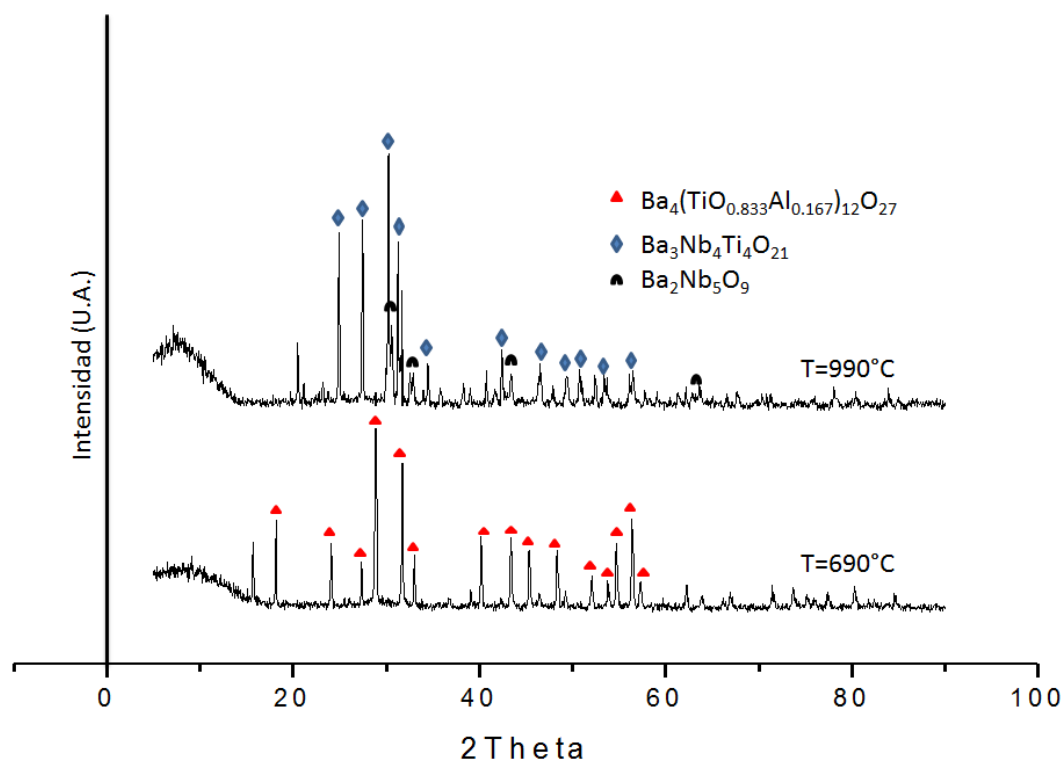


Figura 39. Patrón de difracción con la adición de 10% en peso de B_2O_3 , a la temperatura de cristalización ($690^{\circ}C$) y a la temperatura de fusión incipiente ($1040^{\circ}C$).

La composición con un 15% en peso de B_2O_3 se trató a las temperaturas de $710^{\circ}C$ (T_c) y $1010^{\circ}C$ (T_f) respectivamente. El resultado obtenido se muestra en la figura 40 donde se observó que a la temperatura de $710^{\circ}C$ la superficie de la pastilla se volvió más brillante, mientras que a la temperatura de $1010^{\circ}C$ se obtuvo un reblandecimiento en la superficie, y así mismo una deformación en la misma.

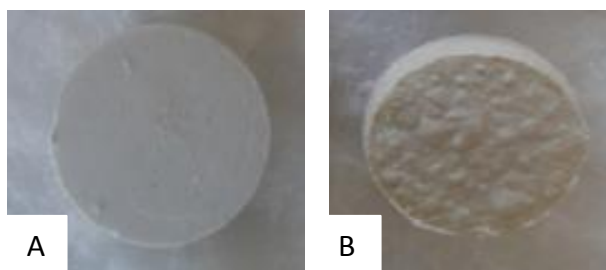


Figura 40. Imágenes de las pastillas con una adición del 15% en peso de B_2O_3 :

A) $T=710^{\circ}C$ y B) $T=1010^{\circ}C$.

Después del segundo tratamiento térmico las pastillas se analizaron por DRX (fig. 41). En la muestra tratada a $710^{\circ}C$ (T_c) se observaron dos fases cristalinas de niobato de bario ($BaNbNb_4O_{15}$) y titanato de aluminio y bario ($Ba_4(Ti_{0.833}Al_{0.167})_{12}O_{27}$). Las fases cristalinas, titanato de niobio y bario ($Ba_6Ti_7Nb_9O_{42}$) y borato de titanio bario ($BaTi(BO_3)_2$) se encontraron a la temperatura de $1010^{\circ}C$

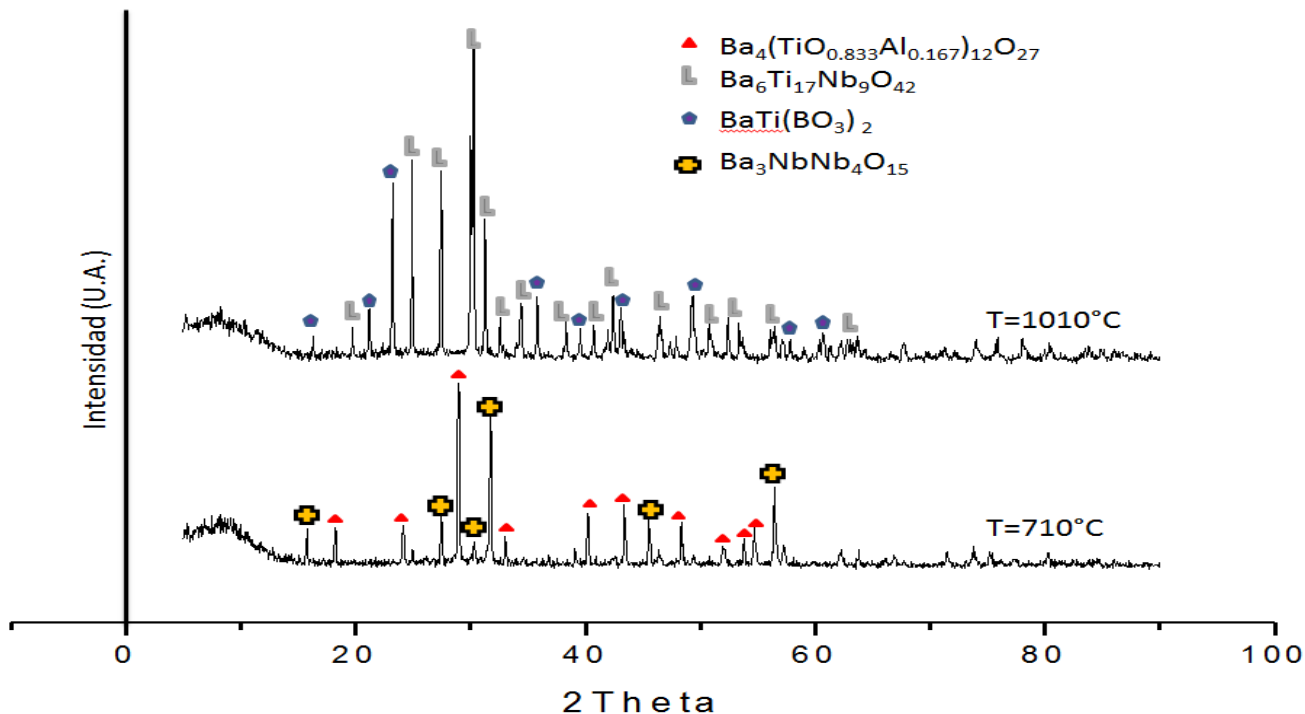


Figura 41. Patrón de difracción con la adición de 15% en peso de B_2O_3 , a la temperatura de cristalización (710°C) y a la temperatura de fusión incipiente (1010°C).

La pastilla con un 20% en peso de B_2O_3 (fig. 42), es tratada térmicamente a las temperaturas de 725°C (T_c), 850°C (T_{f1}) y a 1005°C (T_{f2}) respectivamente. Se observó que a las temperaturas de 725°C no sufre un cambio apreciable. Con la temperatura de 850°C se observó una superficie más brillante, mientras que a temperatura de fusión incipiente más alta (1005°C) la pastilla sufre un reblandecimiento y deformación en la superficie.

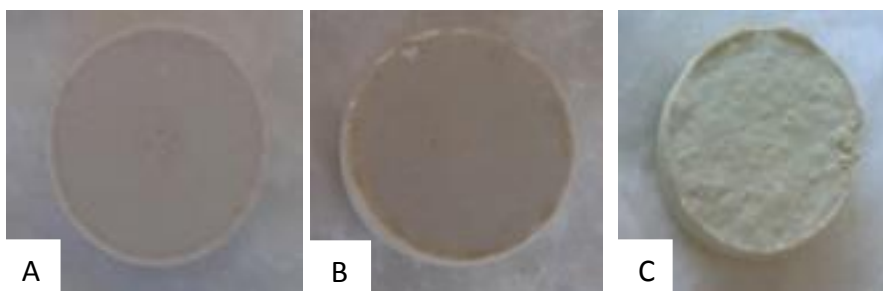


Figura 42. Imágenes de las pastillas con una adición del 20% en peso de B_2O_3 :

A) $T=725^{\circ}C$, B) $T=850^{\circ}C$ y C) $T=1005^{\circ}C$.

Una vez finalizado el segundo tratamiento térmico, las pastillas se analizaron por DRX (fig. 43). En la muestra tratada a $725^{\circ}C$ (T_c) se observaron dos fases cristalinas correspondientes a un titanato de niobio y bario ($Ba_3Nb_4Ti_4O_{21}$) y un titanato de aluminio y bario ($Ba_4(Ti_{0.833}Al_{0.167})_{12}O_{27}$). A la temperatura de $850^{\circ}C$ hay una fase cristalina de niobato de titanio y bario ($Ba_6Ti_{17}Nb_9O_{42}$) y con la mayor temperatura ($1005^{\circ}C$) se observó una fase cristalina de un titanato de niobio y bario ($Ba_3Nb_4Ti_4O_{21}$).

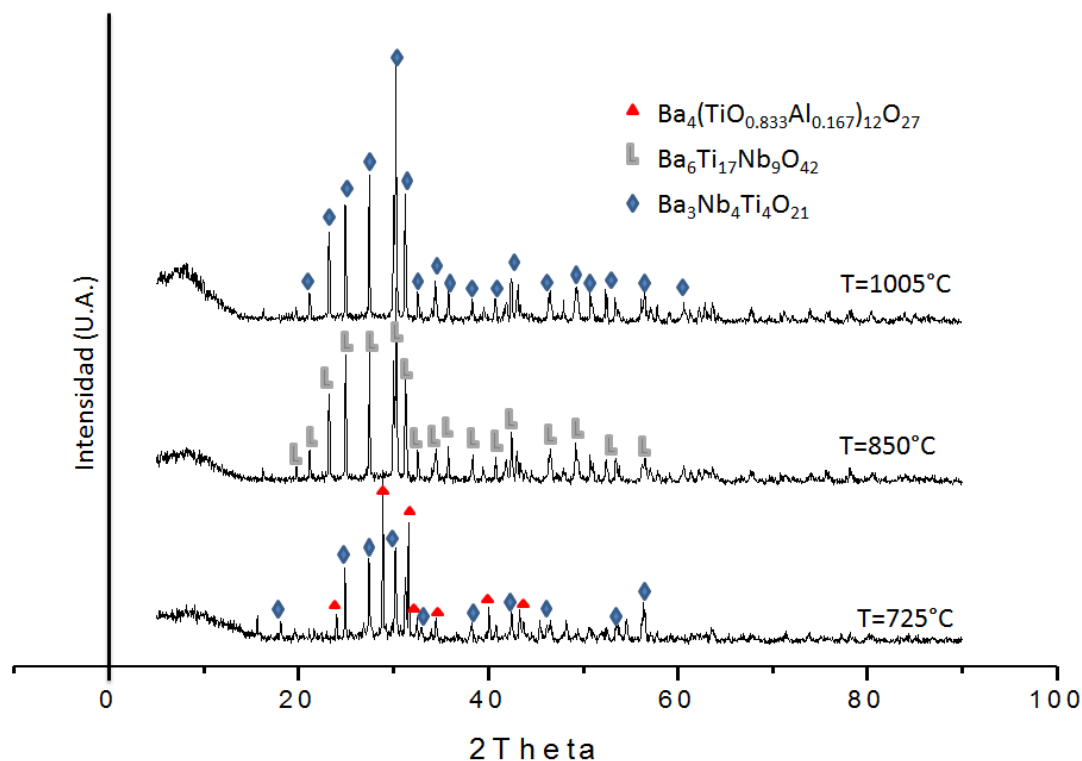


Figura 43. Patrón de difracción con la adición de 20% en peso de B_2O_3 , a la temperatura de cristalización (725°C) y a las temperaturas de fusión incipiente (850°C y 1010°C).

Una vez obtenidas las fases cristalinas a la temperatura de cristalización y de fusión incipiente se optó por hacer tratamientos térmicos secundarios a las temperaturas de 800°C , 900°C , 1000°C y 1100°C respectivamente, para observar el comportamiento de las fases cristalinas con los cambios de temperatura.

Se trató la pastilla con el 5% en peso de B_2O_3 a las temperaturas antes mencionadas. A la temperatura de 800°C , 900°C y 1000°C respectivamente no sufre

un cambio aparente, sin embargo a la temperatura de 1100°C se observó un claro reblandecimiento como se puede ver en la figura 44.

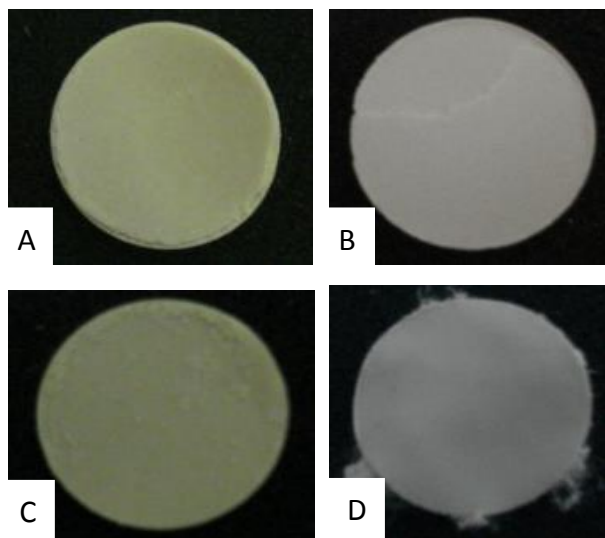


Figura 44. Imágenes de las pastillas con una adición del 5% en peso de B_2O_3 :

A) $T=800^\circ\text{C}$, B) $T=900^\circ\text{C}$, C) $T=1000^\circ\text{C}$ y D) $T=1100^\circ\text{C}$.

Al terminar el tratamiento térmico secundario se analizaron por DRX (fig. 45). A la temperatura de 800°C se obtuvieron dos fases cristalinas correspondientes a titanato de bario ($BaTiO_3$) y titanato de aluminio y bario ($Ba_4(Ti_{0.833}Al_{0.167})_{12}O_{27}$). Las fases cristalinas obtenidas a 900°C son titanato de niobio y bario ($Ba_3Nb_4Ti_4O_{21}$), titanato de bario ($BaTiO_3$) y un titanato de aluminio y bario ($Ba_4(Ti_{0.833}Al_{0.167})_{12}O_{27}$). A 1000°C se obtuvieron tres fases cristalinas de titanato de aluminio y bario ($Ba_4(Ti_{0.833}Al_{0.167})_{12}O_{27}$), titanato de niobio y bario ($Ba_3Nb_{3.2}Ti_5O_{21}$) y un titanato de bario ($BaTiO_3$). Mientras que a la máxima

temperatura que se trabajó en este segundo tratamiento (1100°C) se tienen dos fases cristalinas correspondientes a titanato de niobio y bario ($\text{Ba}_3\text{Nb}_{3.2}\text{Ti}_5\text{O}_{21}$) y titanato de bario (BaTiO_3).

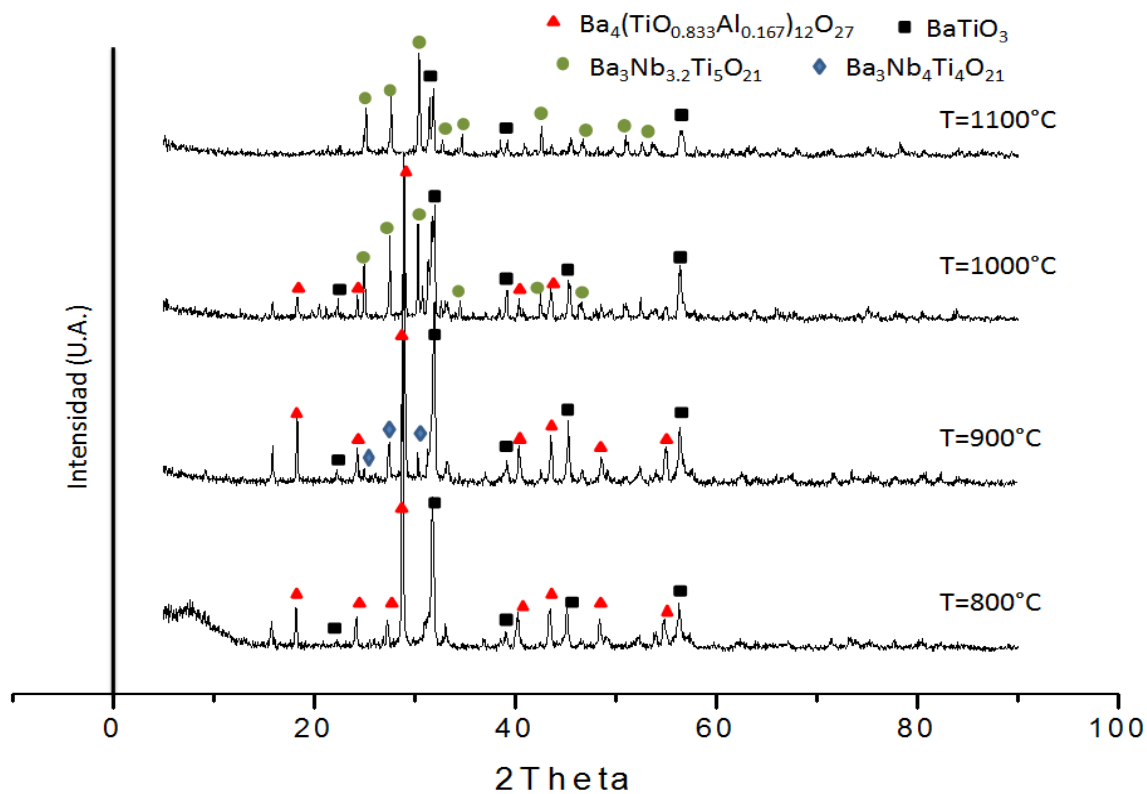


Figura 45. Patrón de difracción con la adición de 5% en peso de B_2O_3 , a las temperaturas de 800, 900, 1000 y 1100°C.

Respecto a los resultados obtenidos en la pastilla con el 10% de B_2O_3 , a la temperatura de 800°C y 900°C la pastilla no sufre un cambio aparente, mientras que a la 1000°C se observó un reblandecimiento y a 1100°C es más notorio el reblandecimiento y la deformación que sufrió la pastilla (fig. 46).

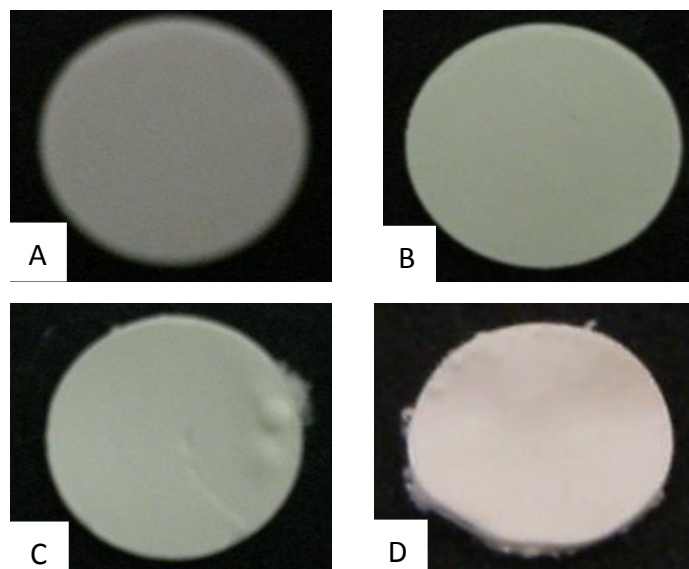


Figura 46. Imágenes de las pastillas con una adición del 10% en peso de B_2O_3 :

A) $T=800^{\circ}C$, B) $T=900^{\circ}C$, C) $T=1000^{\circ}C$ y D) $T=1100^{\circ}C$.

Cuando se analizaron por DRX (fig. 47) se encontraron dos fases cristalinas correspondientes a niobato de bario ($Ba_3NbNb_4O_{15}$) y a un titanato de aluminio y bario ($Ba_4(Ti_{0.833}Al_{0.167})_{12}O_{27}$) a la temperatura de 800°C, sin embargo a 900°C hay la misma fase cristalina correspondiente a un titanato de aluminio y bario ($Ba_4(Ti_{0.833}Al_{0.167})_{12}O_{27}$) que se observó con la temperatura anterior, un borato de titanio y bario ($BaTi(BO_3)_2$) y un titanato de bario ($BaTiO_3$). A medida que se

aumentó la temperatura del segundo tratamiento térmico las fases de la pastilla fueron cambiando, como se observó a 1000°C que se obtuvieron fases cristalinas correspondientes a titanato de niobio y bario ($\text{Ba}_3\text{Nb}_4\text{Ti}_4\text{O}_{21}$), niobato de bario ($\text{Ba}_4\text{Nb}_{14}\text{O}_{23}$), brookita (TiO_2) y a un óxido de titanio (TiO_2). Mientras que a la temperatura de 1100°C se encontró una fase cristalina de titanato de niobio y bario ($\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{Nb}_9\text{O}_{42}$).

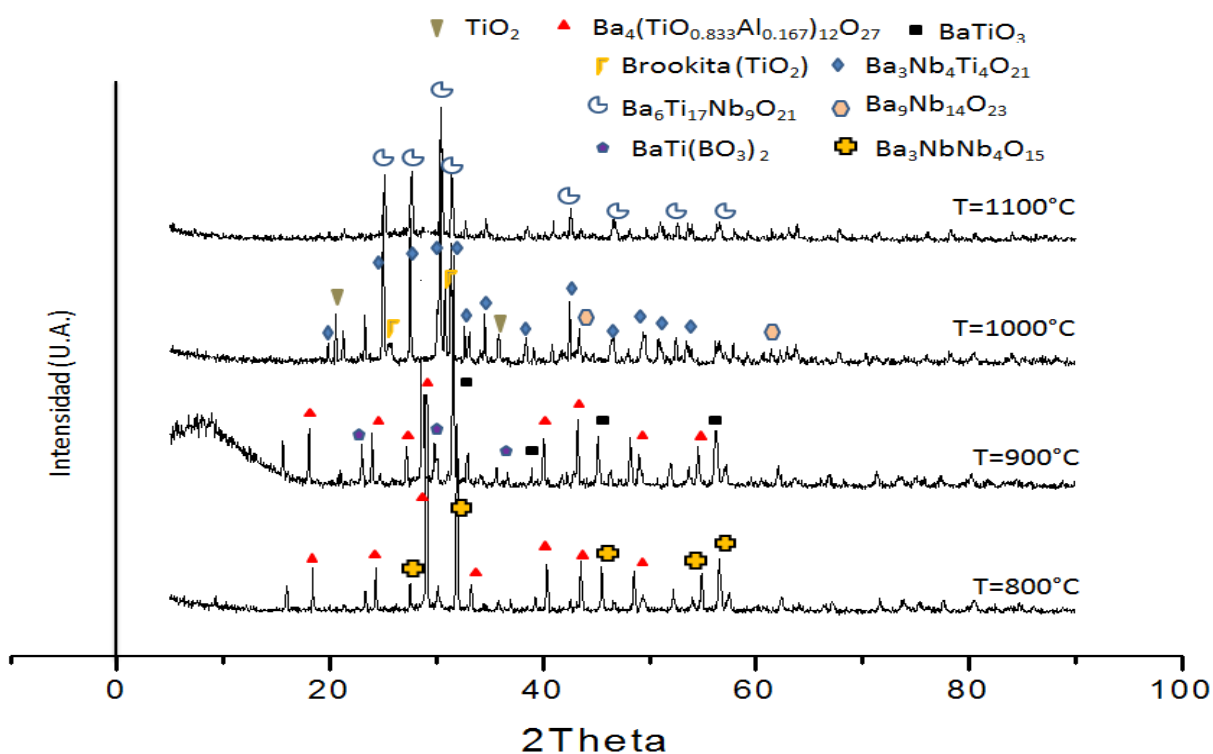


Figura 47. Patrón de difracción con la adición de 10% en peso de B_2O_3 , a las temperaturas de 800, 900, 1000 y 1100°C.

Una vez tratadas las pastillas con el 15% de B_2O_3 , a la temperatura de $800^\circ C$ no hay un cambio aparente, mientras que a las temperaturas de $900^\circ C$ y $1000^\circ C$ hay un reblandecimiento de la pastilla, y cuando se sometió la temperatura de $1100^\circ C$ el reblandecimiento es más notorio e inclusive hay una deformación como se puede observar en la figura 48. Al ir aumentando la temperatura del tratamiento térmico se puede observar un cambio de coloración en las pastillas.

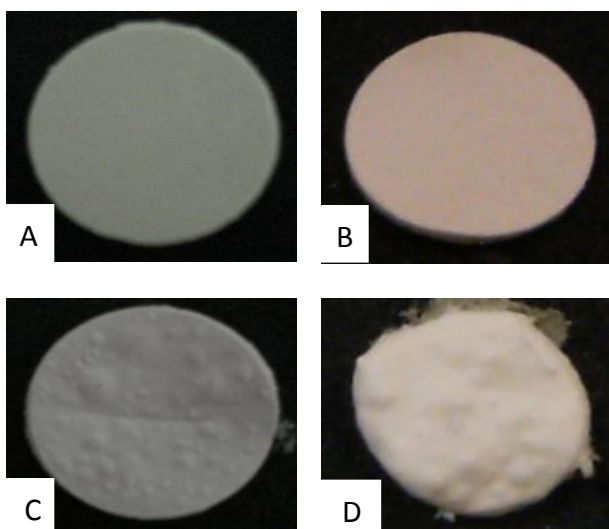


Figura 48. Imágenes de las pastillas con una adición del 15% en peso de B_2O_3 :

A) $T=800^\circ C$, B) $T=900^\circ C$, C) $T=1000^\circ C$ y D) $T=1100^\circ C$.

Una vez analizadas por DRX (fig. 49), se encontró a la temperatura de $800^\circ C$ tres fases cristalinas correspondientes a borato de titanio bario ($BaTi(BO_3)_2$), niobato de bario ($Ba_3NbNb_4O_{15}$) y titanato de aluminio y bario

($\text{Ba}_4(\text{Ti}_{0.833}\text{Al}_{0.167})_{12}\text{O}_{27}$). Con la temperatura de 900°C se observó que había dos fases las cuales estaban presentes en el tratamiento térmico a 800°C , estas fases fueron un borato de titanio bario ($\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$) y titanato de aluminio y bario ($\text{Ba}_4(\text{Ti}_{0.833}\text{Al}_{0.167})_{12}\text{O}_{27}$), sin embargo también se observaron otras dos fases de titanato de niobio y bario ($\text{Ba}_3\text{Nb}_{3.2}\text{Ti}_5\text{O}_{21}$). A la temperatura de 1000°C se siguió encontrando la fase cristalina de borato de titanio bario ($\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$) la cual se encuentra a temperaturas inferiores, aunque también se observó otra fase de titanato de niobio y bario ($\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{Nb}_9\text{O}_{42}$). Con el tratamiento a 1100°C nada más se observó una sola fase cristalina correspondiente a titanato de niobio y bario ($\text{Ba}_3\text{Nb}_{3.2}\text{Ti}_5\text{O}_{21}$), la cual se había observado a la temperatura de 900°C siendo así una fase estable a altas temperaturas. La fase cristalina encontrada no había sido reportada en la literatura.

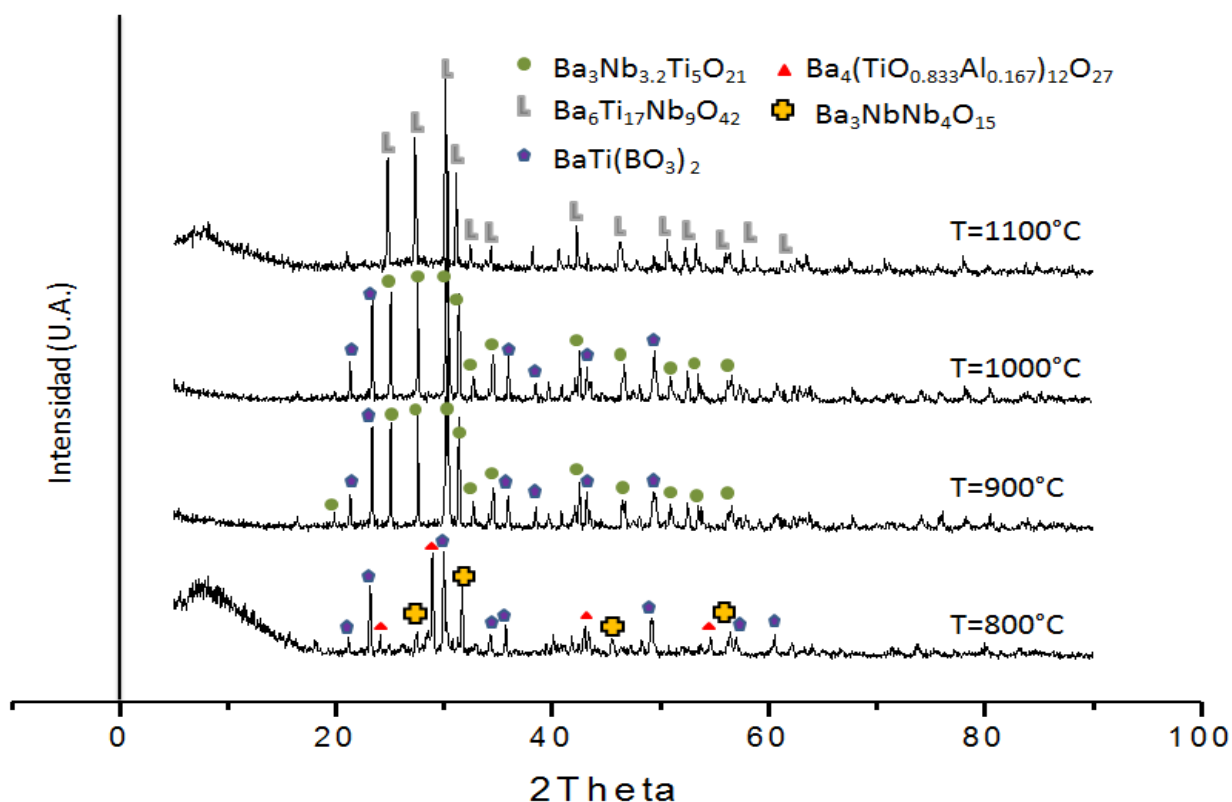


Figura 49. Patrón de difracción con la adición de 15% en peso de B_2O_3 , a las temperaturas de 800, 900, 1000 y 1100°C.

Después del segundo tratamiento térmico las pastillas con el 20% de B_2O_3 (fig. 50), a la temperatura de 800°C se observó una superficie más brillante, mientras a 900°C se mostró un ligero reblandecimiento y este se fue haciendo más notorio conforme se elevaba la temperatura del tratamiento como se ve a 1000°C, donde el reblandecimiento fue más notorio. Esto se hace más evidente cuando se trata a 1100°C donde inclusive se presenta la deformación de la pastilla.

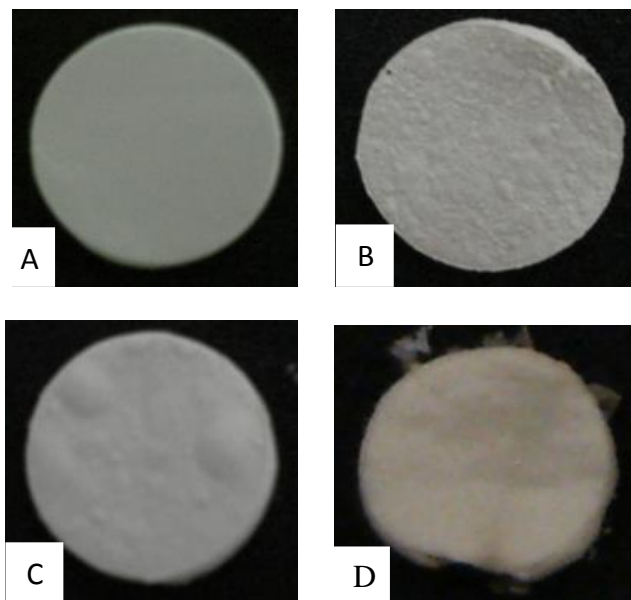


Figura 50. Imágenes de las pastillas con una adición del 20% en peso de B_2O_3 :

A) $T=800^{\circ}C$, B) $T=900^{\circ}C$, C) $T=1000^{\circ}C$ y D) $T=1100^{\circ}C$.

Cuando se finalizó con el tratamiento térmico se analizó por DRX (fig. 51), a $800^{\circ}C$ hay tres fases cristalinas correspondientes a titanato de aluminio y bario ($Ba_4(Ti_{0.833}Al_{0.167})_{12}O_{27}$), niobato de bario ($Ba_3NbNb_4O_{15}$) y borato de titanio bario ($BaTi(BO_3)_2$). A las temperaturas de $900^{\circ}C$ y $1000^{\circ}C$ se observaron las mismas fases las cuales corresponden a titanato de niobio y bario ($Ba_3Nb_{3.2}Ti_5O_{21}$) y borato de titanio bario ($BaTi(BO_3)_2$). A la mayor temperatura que se realizó el segundo tratamiento térmico ($1100^{\circ}C$) se puede ver solo una fase de titanato de niobio y bario ($Ba_6Ti_{17}Nb_9O_{42}$), la cual es estable a altas temperaturas.

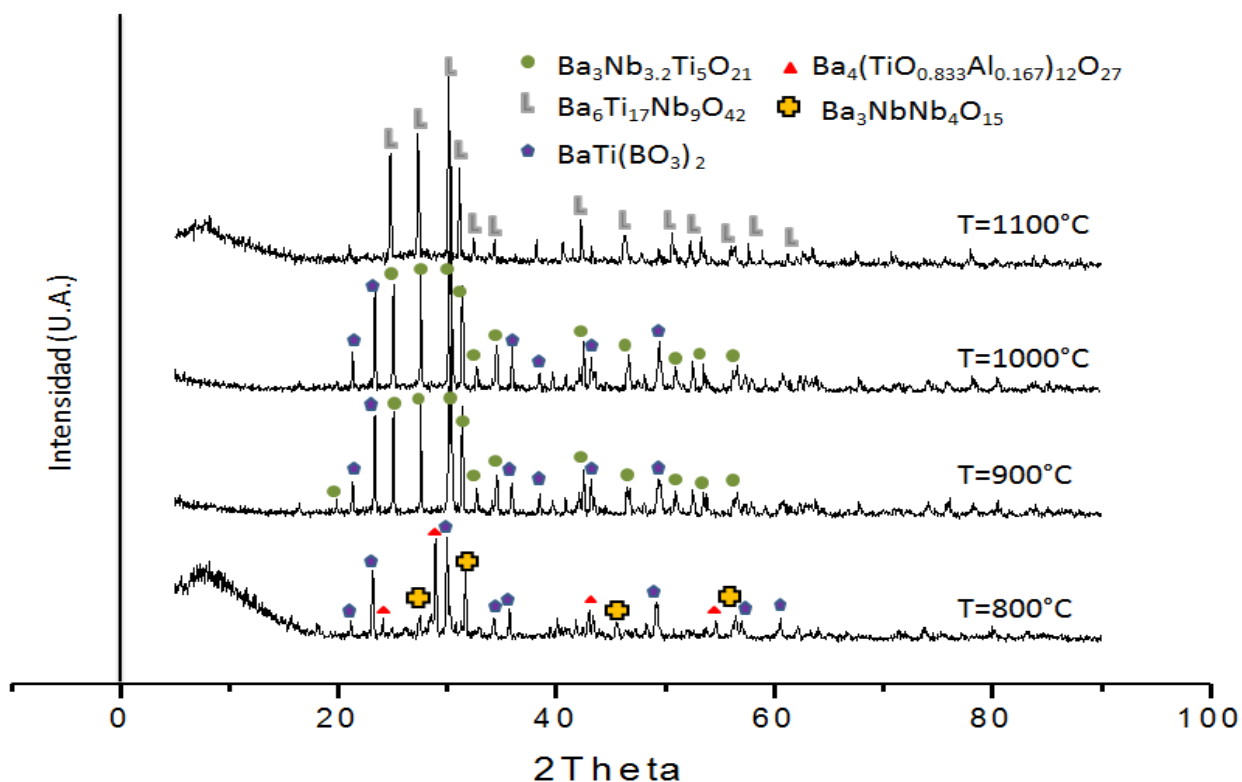


Figura 51. Patrón de difracción con la adición de 20% en peso de B_2O_3 , a las temperaturas de 800, 900, 1000 y 1100°C.

Realizando una comparación entre las fases cristalinas que se obtuvieron y que se encuentran en literatura, hay una gran diferencia ya que la mayor parte de las fases cristalinas que se obtuvieron en los experimentos, no habían sido reportadas en literatura, solamente hubo similitud con la fase de $\text{Ba}_3\text{Ti}_4\text{Nb}_4\text{O}_{21}$. Esta fase la obtuvo Kim⁽⁵⁴⁾ *et al.* mediante una reacción en estado sólido con adiciones de B_2O_3 y CuO a una temperatura de 1000°C, la cual es relativamente baja en comparación con los 1450°C que utilizamos para llevarla

al punto de fusión, no obstante el método de fusión-vaciado-cristalizado es mucho mejor ya que el llevar el material al punto de fusión para su después subenfriamiento, reduce drásticamente los defectos microestructurales que se puedan presentar, como son poros y grietas, los cuales repercutirían al disminuir la constante dieléctrica, otra ventaja que presenta el método que utilizamos, es el poder controlar el crecimiento de las fases cristalinas deseadas a un tamaño óptimo, así de este manera obtener una mayor constante dieléctrica. Esta misma fase cristalina se obtuvo al someter la masa vítrea a un tratamiento térmico secundario a las temperaturas de 750°C, 900°C, 990°C y a 1000°C con 5%, 10% y 20% de B₂O₃ durante 2 horas.

En los siguientes diagramas de fases ternarios BaO-Nb₂O₅-TiO₂ (fig. 52) y BaO-B₂O₃-TiO₂ (fig. 53) se representan las diferentes fases cristalinas presentes en los vitrocerámicos que hemos desarrollado, indicando con puntos de color rojo la zona en la cual se trabajó para este proyecto.

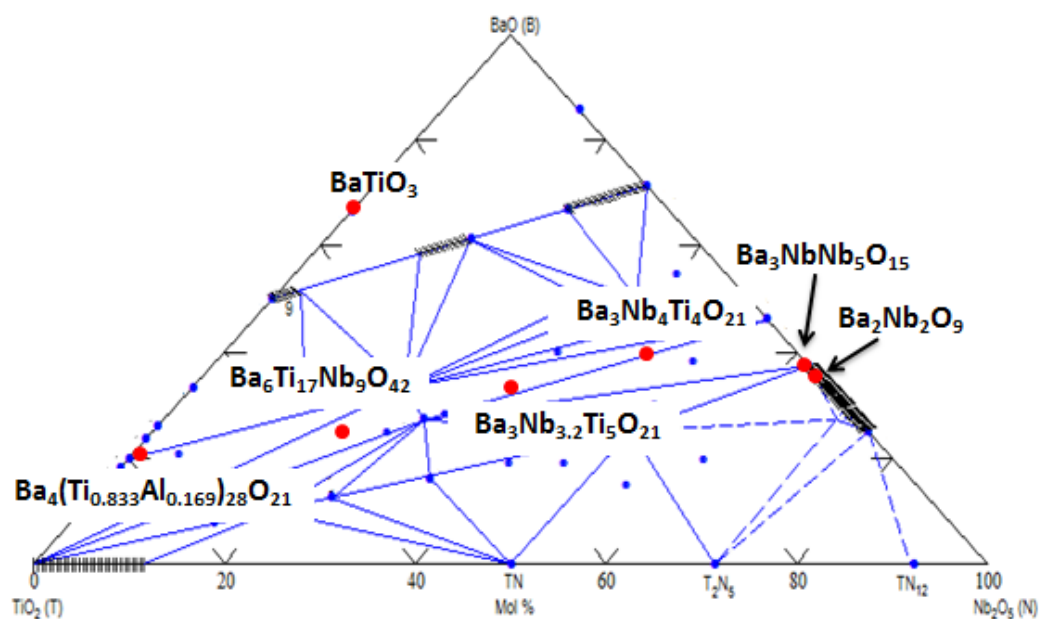


Figura 52. Diagrama de fases ternario BaO-Nb₂O₅-TiO₂.

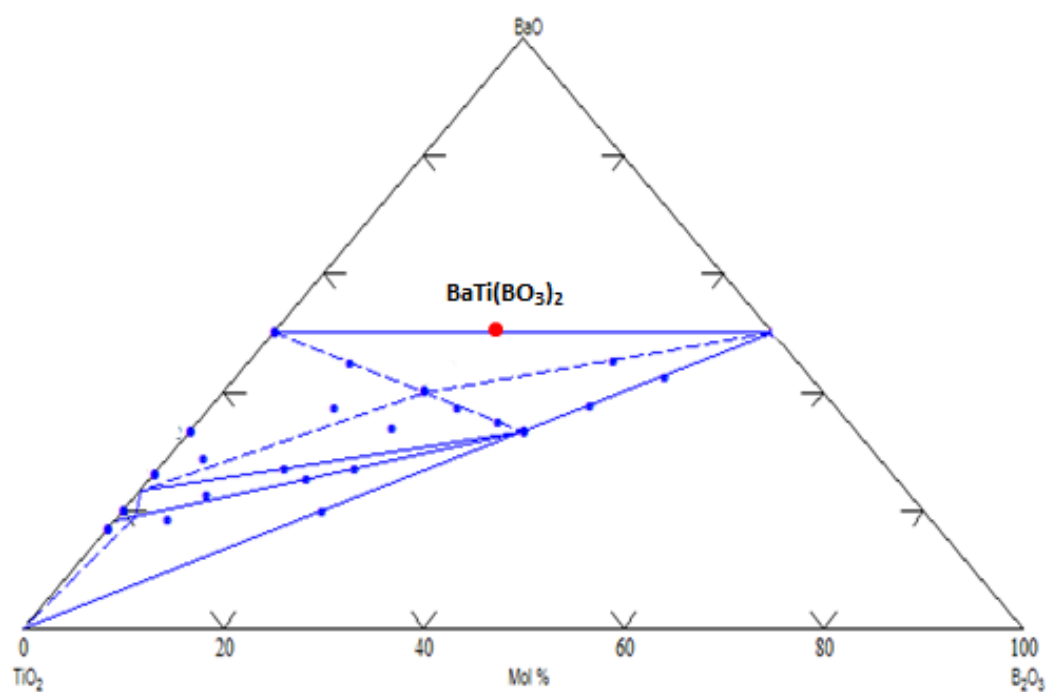


Figura 53. Diagrama de fases ternario BaO-B₂O₃-TiO₂.

5.1 Resistencia al ataque químico de materiales vítreos.

La estabilidad y resistencia química de los materiales vítreos depende en gran medida del porcentaje presente del B_2O_3 , ya que con un alto contenido de este óxido tienen relativamente baja resistencia al ataque químico en soluciones acuosas. Este efecto es debido a la alta velocidad de hidrólisis de los fragmentos estructurales a base de triángulos y tetraedros de boro-oxígeno⁽⁵⁾. Considerando que se manejaron diferentes porcentajes de B_2O_3 en las composiciones, es importante comparar los datos obtenidos en pruebas de resistencia al ataque químico.

De acuerdo con los datos presentes en las Tablas 6-8, los vidrios, dependiendo de su composición, presentan una resistencia química diferente: las pérdidas de peso en el medio neutro varían de 1.14 a 4.73%, en medio ácido de 9.27 a 23.52% y en medio básico de 2.50 a 3.92%. El incremento en la resistencia química del vidrio prácticamente no depende de un óxido en particular, esto se debe a que la influencia principal se relaciona con la estructura del vidrio obtenido.

Al realizar la prueba de ataque químico en medio neutro, la muestra con la composición BaNbTi y una adición del 15% en peso de B_2O_3 fue la que tuvo una menor pérdida con el 1.14%.

Durante las pruebas en medio ácido (HCl 1N), la composición BaNbTi con una adición del 5% en peso de B_2O_3 tuvo la menor pérdida (9.2766%), mientras que

las composiciones más afectadas por este medio fue la misma composición, pero llegando a una adición del 20% en peso de B_2O_3 (23.5266%), por lo que esta pérdida se atribuye los diferentes contenidos de B_2O_3 presentes en ambas.

En la prueba en medio básico, la menor pérdida que se presentó fue con la muestra cuya composición es BaNbTi con un 10% en peso de B_2O_3 (2.5%), aunque se obtuvo un resultado similar con la misma composición, solo que adicionando 15% en peso de B_2O_3 ya que su pérdida fue de 2.75%.

Se puede decir que la muestra con composición BaNbTi con una adición del 15% de B_2O_3 es resistente en medio neutro y básico, mientras que hay una notable disminución de la resistencia química al someterlo a un medio ácido.

Tabla 6. Resistencia química de los vidrios en medio neutro.

Ataque en medio neutro	
%B_2O_3	% pérdida de peso
5	4.7300
10	3.0233
15	1.1433
20	4.4366

Tabla 7. Resistencia química de los vidrios en medio ácido (HCl 1N).

Ataque en medio ácido	
%B₂O₃	% pérdida en peso
5	9.2766
10	13.3300
15	17.8200
20	23.5266

Tabla 8. Resistencia química de los vidrios en medio básico (NaOH 1N).

Ataque en medio básico	
%B₂O₃	% pérdida en peso
5	3.3000
10	2.5000
15	2.7900
20	3.9200

Los vidrios estudiados tienen en su estructura fases vítreas de titanatos, tomando en cuenta que estos presentan mayor resistencia al ataque en medio acuoso básico, se puede decir que las fases metaestables de titanato son las dominantes en el sistema y por eso son más estables al ataque en medio alcalino⁽³⁾.

Así, es posible resumir que en el ataque en medio básico, y neutro los materiales obtenidos presentan una pérdida de peso menor al 5%. Sin embargo hay una pérdida mayor a éste porcentaje cuando se ataca con HCl 1N. Se sabe

que la durabilidad química de los vidrios precursores y de los vitrocerámicos son similares ⁽¹⁰⁾, por lo cual estos materiales son aceptables para su uso en la industria de la electrónica en condiciones de atmósfera húmeda ya que cumplen con la norma que especifica que las pérdidas de peso no deben sobrepasar al 5%. Estos resultados se compararon con los obtenidos por Ruiz *et al* ⁽¹⁰⁾, en donde el rango de variación en porcentaje de la pérdida de peso en medio ácido (9.3-24.1) es equiparable al obtenido, sin embargo, en cuanto al medio básico y neutro, se logró obtener una menor pérdida de peso, por lo que el vidrio obtenido tiene mejor resistencia en medio neutro y básico.

5.2 Propiedades dieléctricas

Cuando a un material dieléctrico ideal se le aplica un campo eléctrico, no hay transporte de carga de largo alcance sino un reacomodo limitado, haciendo que el dieléctrico adquiera un momento bipolar y se dice que está polarizado sin perder su capacidad aislante. La permitividad o constante dieléctrica representa la capacidad de una material para polarizarse ⁽¹⁹⁾.

La caracterización de materiales eléctricos se puede realizar mediante la técnica de espectroscopia de impedancia por medio de mediciones de los siguientes parámetros: la impedancia (Z^*), el módulo electrónico (M^*), la

admitancia (A^* o Y^*), y la permitividad (ϵ^*). Estos parámetros se relacionan entre si de la siguiente forma:

$$M^* = j\omega C_0 Z^*$$

$$\epsilon^* = (M^*)^{-1}$$

$$A^* = (Z^*)^{-1} = j\omega C_0 \epsilon^*$$

Donde ω es la frecuencia angular; C_0 es la capacitancia al vacío de la celda de medición, $C_0 = \frac{\epsilon_0}{k}$, ϵ_0 es la permitividad al vacío ($8.854 \cdot 10^{-14}$ F/cm), k es la constante de celda $k = l/S$, l es el espesor de muestra y S es el área de sección de muestra.

En la tabla 9 se observan los resultados de la caracterización de las propiedades dieléctricas que se le realizaron a las diferentes muestras. Estos resultados obtenidos se compararon con los de diferentes investigadores. Lili⁽⁴⁷⁾ y Yang⁽⁵²⁾ tienen valores con una mayor constante dieléctrica, sin embargo sufren un decremento de esta propiedad al aumentar el porcentaje de niobio.

Tabla 9. Propiedades dieléctricas de los vitrocerámicos investigados.

Muestra	Temperatura (°C)	k	Z*	C ₀	M*	Constante dieléctrica (ε)	tan δ
31	700	0.1	5.11E+15	8.85E-13	2.82E+10	397.3119	- 22730.862
31	1040	0.1	1.36E+15	8.85E-13	7.58E+9	1490.2868	0.0026
30	690	0.1	4.29 E+15	8.85E-13	2.38E+10	473.2211	0.0102
30	990	0.1	2.31 E+15	8.85E-13	1.28E+10	879.1732	0.0076
25	710	0.1	2.82 E+15	8.85E-13	1.56E+10	719.8780	0.0012
25	1010	0.1	5.08 E+15	8.85E-13	2.82E+10	399.4239	0.0419
29	725	0.1	2.75 E+15	8.85E-13	1.52E+10	738.3103	0.1582
29	800	0.1	2.55 E+15	8.85E-13	1.42E+10	797.2103	0.1304
29	1005	0.1	-5.97E+13	8.85E-13	-3.32E-8	-34007.2283	-880.6115

Se llevaron a analizar la muestra con una mayor y una menor constante dieléctrica, para analizar las diferencias estructurales que estas presentan y ver su correlación con la propiedad dieléctrica.

La muestra 29 con el tratamiento térmico a 1005°C (fig. 42) una vez realizada la prueba de espectroscopia de impedancia fue descartada debido a los altos defectos microestructurales ocasionados por un pobre sinterizado, dichos defectos hacen que se obtengan valores de constante dieléctrica negativa, lo que

indica que la pastilla no se está comportando como un material dieléctrico sino que está conduciendo electricidad. Como se puede observar en la figura 54.

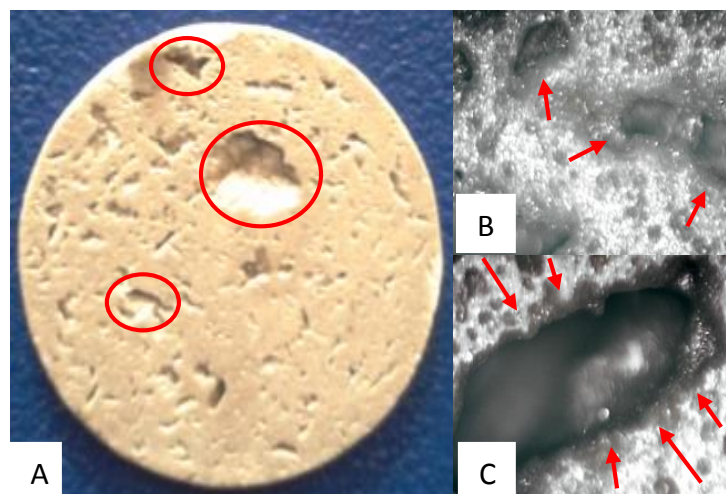


Figura 54. Imágenes de la muestra 29 con la adición de 20% peso de B_2O_3 se puede observar A), se aprecian macroporos los cuales causan una disminución en la constante dieléctrica, B) y C), las flechas indican cómo estos macroporos pasan a través de la pastilla permitiendo que la solución de oro coloidal cierre el circuito con ambas caras de la pastilla.

Por otro lado la composición 31 (fig. 55) llevada a una temperatura de $1040^{\circ}C$ es la que presenta el valor más alto de permitividad. Este efecto está justificado debido a las fases cristalinas presentes en dichas muestras y a los reducidos defectos microestructurales como se observa en la figura 55. En la figura 55-A, se observa una gradual disminución en los defectos estructurales de la pastilla, dándole a esta un mejor sinterizado y por ende un mejor arreglo estructural, lo cual llevó a un valor alto de constante dieléctrica. Como se observa en la figura

55-B y 55-C, debido al mejor sinterizado de la pastilla se obtienen muy pocos microporos y no macroporos como en la muestra anterior. Las flechas nos indican los poros que tiene la muestra.

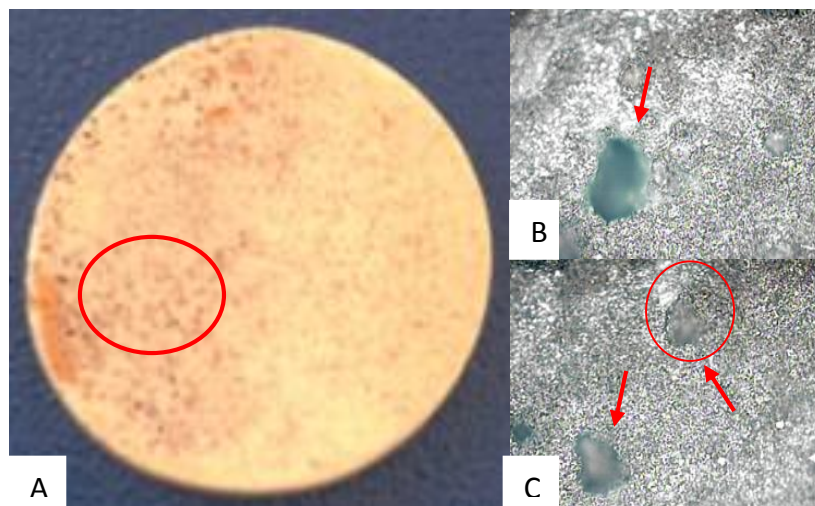


Figura 55. Imágenes de la muestra 31 con una adición de 5% en peso de B_2O_3 ;

A) se observa una disminución en los poros, B-C) las flechas indican la localización de microporos a un aumento de 40x.

La fase cristalina encontrada en la muestra 29 corresponde a $Ba_3Nb_4Ti_4O_{21}$, sin embargo los resultados no fueron alentadores ya que muestra un pobre sinterizado, que resulta en una baja constante dieléctrica debido a los defectos estructurales de la muestra, mientras que las fases encontradas en la muestra 31 corresponden al $BaTiO_3^{(10)}$ la cual se sabe que tiene propiedades dieléctricas y $Ba_3Nb_{3.2}Ti_5O_{21}$ se presume que tiene propiedades dieléctricas aunque esta

fase cristaliza no está reportada en la literatura, sin embargo debido al resultado que se obtuvo en la pruebas realizadas se puede decir que cuenta con dichas propiedades, esto también se vio fuertemente influenciado por un incremento en la sinterización de la pastilla. En base a los resultados logrados, la mayor parte de las fases cristalinas que se obtuvieron no se tenía un registro previo en literatura, solamente la fase $\text{Ba}_3\text{Nb}_4\text{Ti}_4\text{O}_{21}$ obtenida por Kim⁽⁵⁵⁾ *et al*, sin embargo este autor logro obtener una permisividad dieléctrica de aproximadamente 55, lo cual es más bajo de lo que se obtuvo experimentalmente, dado a que nuestros valores positivos se encuentran en un amplio rango de permisividad dieléctrica que va desde 397.3119 (siendo este el valor más bajo obtenido) hasta 1490.2868 correspondiente a las muestras 25, 29, 30 y 31 con un rango de temperaturas de 700°C a 1040°C, sin embargo, los altos valores obtenidos también se pueden ver influenciados debido a mezcla de fases cristalinas dentro de una misma muestra y a los diferentes porcentajes molares de Nb_2O_5 y BaO

En las siguientes gráficas (fig. 56 y fig. 57) se observó la misma tendencia con el cambio en el porcentaje molar de Nb_2O_5 y BaO , respectivamente ya que se pudo notar un incremento en la constante dieléctrica al aumentar los contenidos de los óxidos, debido a que se obtiene una mejor sinterización. Sin embargo, a la temperatura de cristalización sucede lo contrario, se mostró un decremento de la constante dieléctrica al aumentar el porcentaje mol de los óxidos, debido a la formación de cristales y a la pobre sinterización que se obtuvo a esta temperatura.

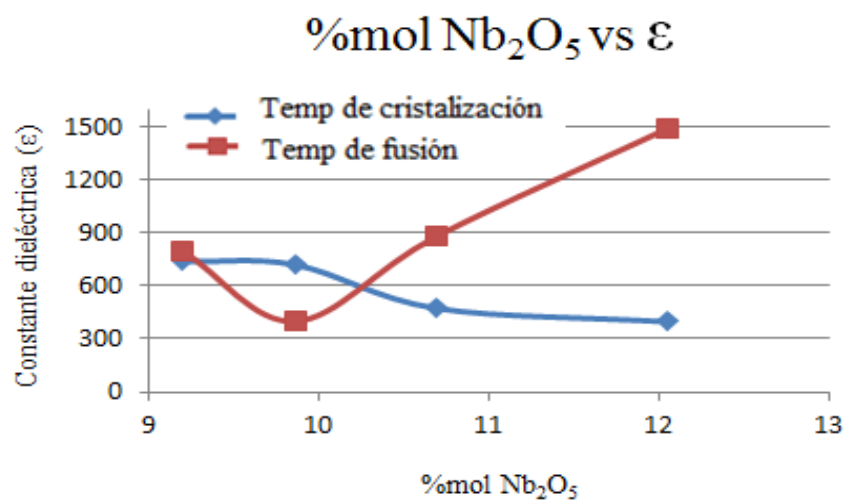


Figura 56. Gráfica de tendencia del % mol del Nb₂O₅ vs la constante dieléctrica (ε).

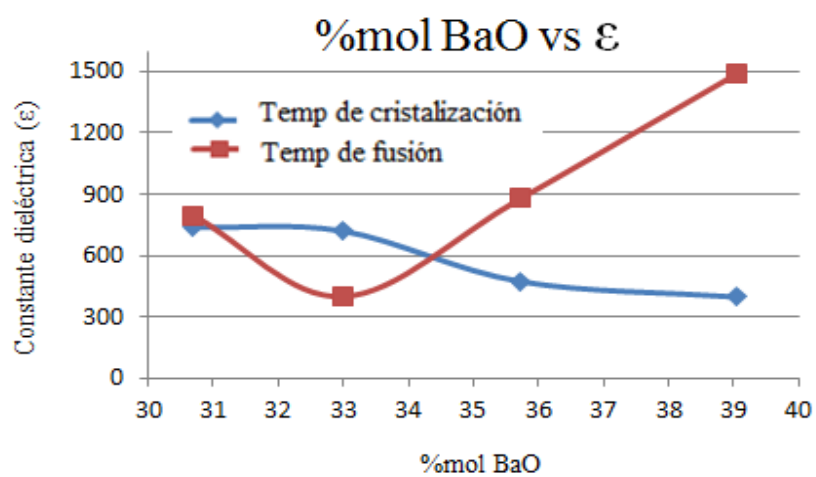


Figura 57. Gráfica de tendencia del % mol de BaO vs la constante dieléctrica (ε).

En base a los resultados obtenidos los vitrocerámicos de la muestra 30 con composición de $37.23\text{BaO}-10.69\text{Nb}_2\text{O}_5-35.72\text{TiO}_2-16.35\text{B}_2\text{O}_3$ en %mol a 1040°C y de la muestra 31, cuya composición en %mol es de $40.62\text{BaO}-12.05\text{Nb}_2\text{O}_5-29.05\text{TiO}_2-8.25\text{B}_2\text{O}_3$ a 990°C si son susceptibles para utilizarlos como precursores dieléctricos debido a las fase cristalinas presentes. En la muestra 30 se obtuvo $\text{Ba}_2\text{Nb}_5\text{O}_9$ y $\text{Ba}_3\text{Nb}_4\text{Ti}_4\text{O}_{21}$, esta última fase cristalina ya la había obtenido Kim⁽⁵⁴⁾ *et al.* por lo que se sabe que cuenta con propiedades dieléctricas, y por lo tanto se obtuvo un valor de la constante dieléctrica de 879.1732, con la muestra 31 se alcanzó un valor de 1,498.2868, siendo este último el mejor resultado, esto se atribuye a las fases cristalinas de BaTiO_3 y $\text{Ba}_3\text{Nb}_{3.2}\text{Ti}_5\text{O}_{21}$, dado que la primer fase cuenta con buenas propiedades dieléctricas por lo que al conjuntarse nos da un alto valor de la constante dieléctrica, por dicho motivo estas dos muestras pueden ser susceptibles para precursores dieléctricos.

CAPITULO 6

Conclusiones

- El sistema de $\text{BaO-Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ presenta vitrificación incipiente al vaciado en molde de acero inoxidable, sin embargo al cambiar el método de subenfriamiento al vaciarlos en agua destilada a baja temperatura, este sistema de óxidos vitrifica en su totalidad.
- Es posible la generación de vidrios estables en el sistema de $\text{BaO-Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ por medio de la adición de B_2O_3 y Al_2O_3 .
- Las composiciones con un contenido mayor al 38% en peso de Nb_2O_5 , y menor a 13% en peso cristalizan en su totalidad.
- En las composiciones con la adición de 5%, 10%, 15% y 20% en peso de B_2O_3 se favorece la formación de la fase vítrea.
- La adición de Al_2O_3 por debajo del 20% en peso no generó un incremento de manera importante en la vitrificación de la muestra.

- La adición del 20% en peso de Al_2O_3 y 20% en peso de B_2O_3 generó una disminución casi total de la fase cristalina para el vaciado en molde.
- Al someter las composiciones en % peso de 50BaO-25Nb₂O₅-25TiO₂ (BaNbTi) con adiciones del 5, 10, 15 y 20% en peso de B_2O_3 a un segundo tratamiento térmico a la temperatura de fusión y cristalización incipiente, hubo una desvitrificación total y formaron diferentes fases cristalinas con propiedades dieléctricas.
- Las pastillas de las muestras hechas en base a las composiciones en % peso de BaNbTi con adiciones del 5, 10, 15 y 20% en peso de B_2O_3 presentan una inestabilidad estructural al ser llevadas a una temperatura de 1100°C.
- La composición BaNbTi con un 20% de B_2O_3 al someterla a un tratamiento térmico a 1005°C, mostró una pobre sinterización dando como consecuencia valores positivos de la constante dieléctrica, lo cual es indicativo que la muestra se comporta como un material conductor y no como dieléctrico.
- Las composiciones BaNbTi con adición del 5-10% en peso del B_2O_3 , fueron sometidas a temperaturas de fusión incipiente 1040°C y 990°C respectivamente, son aquellas con las que se obtuvo una mayor constante dieléctrica (1490.28 y 879.17).

6.2 Prospectiva

Como se demostró, los objetivos y metas que se plantearon al inicio del trabajo de investigación se lograron. Pero es importante considerar que los resultados obtenidos han generado ciertas cuestiones cuyo análisis necesita ser estudiado y/o evaluado en un trabajo posterior.

Los materiales vitrocéricos desarrollados presentan un comportamiento muy específico de vitrificación y cristalización, demostrando ser muy susceptibles a los cambios en la composición química, aunque se han podido definir las regiones de composición en las cuales se logran producir vidrios estables. Se propone profundizar en la investigación relacionada con los métodos de subenfriamiento para lograr la obtención de piezas sólidas de vidrio, así como un estudio detallado de la cinética de cristalización.

CAPITULO 7

Referencias

1. Burn, I., *Ceramic Capacitor Dielectrics*, Engineered Materials Handbook. Vol. 4, (1994)
2. Wang Lili, Sui Wanmei, Mu Kunchang, Luan Shijun, *Effect of silica sintering additive on the sintering behavior and dielectric properties of strontium barium niobate ceramics*, Journal of the European Ceramic Society 29, 1427–1432, (2009).
3. Strand, Z. *Glass-ceramics materials*. Edit. Elsevier. Praga 1986.
4. Barsow, M.W., *Fundamentals of Ceramics*, Ed. McGraw-Hill, EUA 1997.
5. Fernández N.J.M., *El vidrio, Constitución, Fabricación, Propiedades*. Ed. C.S.I.C., Madrid (1985).
6. Shelby J.E., *Introduction to glass science and technology*, Ed. The Royal Society of Chemistry (2005).
7. Sanz Lobo E., *Tesis de Doctorado, El vidrio como materia escultórica: Técnicas de fusión, termoformado, casting y pasta de vidrio*. Facultad de Bellas Artes, Universidad Complutense de Madrid. (2005).

8. Pincus A.G., Holmes T.R., *Annealing and strengthening in the glass industry*, 2nd Edition, Edit, Ashlee Publishing Co. Inc. New York (1987).
9. Castello C., Bautista J., *Nuevas tecnologías para el sector cerámico*. Universitat Jaume I. (2001).
10. Ruíz V. J.J. *Síntesis de Vitro-cerámicos basados en el sistema BaO-PbO-TiO₂-B₂O₃*. Tesis Doctoral, CINVESTAV-IPN, Saltillo, México, (2005).
11. Höland W., Beall G., *Glass-ceramic technology*. The American Ceramic Society. (2002).
12. Morey, G.W., *The properties of glass*. Edit. Reinhold Publishing Corp. New York. (1945).
13. Hinz, W., *Vitroceraamics*, Sillikattechn. 10, (1959), p. 119-122.
14. Lilie, H., *Ceramic materials produced from glass*. Glass Technol. 1, (1960), p. 115-120.
15. Robredo O.J., *Los productos vitro-cristalinos*. Verres Refract. 16, (1962), p. 225-230.
16. Tashiro, M., *Chemical composition of glass-ceramics*. Glass Ind. 47, (1966), p. 366-373.
17. McMillan, P.W., *Glass-Ceramics*. Edit. Academic Press. London – New York (1964).
18. Barsoum, M.V., *Fundamentals of ceramics*, Edit. McGraw-Hill, USA, (2003).
19. Herper C., Sampson R.M., *Electronic materials and process handbook*. Edit. McGraw-Hill, (1993).

20. Serway J., *Physics for scientists and engineers with modern physics*. Edit. Brooks/Cole Pub Co. (2010).
21. Serway R.A., *Electricidad y magnetismo*. Edit. McGraw-Hill. (2000).
22. Moulson A.J., Herbert J.M., *Electroceramics*. Edit. John Wiley and Sons. West Sussex, (2003).
23. Xu H., Gao L., *Hydrothermal synthesis of high-purity BaTiO₃ powders: control of powder phase and size, sintering density, and dielectric properties*. Materials Letters, 58 (2004).
24. Maison W., Kleeberg R., Heimann R., Phanichphant S., *Phase content, tetragonality, and crystalline size of nanoscaled barium titanate synthesized by the catecholate process: effect of calcinations temperature*, J. Euro Ceram. Soc. 23 (2003).
25. Lisoni J., Lei C.H., Hoffmann T., Funzalida V., *Hydrothermal growth of BaTiO₃ and TiO₂ single crystals*. Surface Science 515 (2002).
26. Duran P., Capel F., Tartaj J., Gutierrez D., Moure C., *Heating-rate effect on the BaTiO₃ formation by thermal decomposition of metal citrate polymeric precursors*, Solid State Ionics, 141-142 (2001).
27. Narazaki A., Katsuhisa T., Kazuyuki H., *Optical second-order nonlinearity of transparent glass-ceramics containing BaTiO₃ precipitated via surface crystallization*. J. Mater. Res. 14: 3640. (1999).
28. McCauley D., Newnham R.E., Randall C.A., *Intrinsic size effects in a barium titanate glass-ceramics*. J. Am. Ceram. Soc. 81: 979-987. (1998).

29. Ferraris M., Verné E. *Viscous phase sintering of particle-reinforced glass matrix composites*. J. Euro. Ceram. Soc. 16: 421-427. (1996).
30. Dernovsek O., Eberstein M., Schiller W.A., *LTCC glass-ceramic composites for microwave application*. J. Euro. Ceram. Soc. 21: 1693. (2001).
31. Bhargava A., Shelby J.E., Snyder R.T., *et al. Crystallization of glasses in the system BaO-TiO₂-B₂O₃*. J. Non-Cryst. Solids. 102: 136. (1988).
32. Pernice P., Esposito S., Aronne A., Sigaev V.N., *Structure and crystallization behavior of glasses in the BaO-B₂O₃-Al₂O₃ system*. J. Non-Cryst. Solids. 258: 1-10. (1999).
33. Yao K., Zhu W., Yao X., *Effects of glass elements on the structural evolution of in situ grown ferroelectric perovskite crystals in sol-gel derived glass-ceramics*, J. Mater Res. 12(4), (1997).
34. Appen A.A., *Chemistry of glass*, Ed. Khaminia, Leningrad, USSR, (1974).
35. Yao K., Zhu W., Tao X., *Development of Ba-Ti-B glass-ceramic thick-film capacitors by sol-gel technology*. IEEE Trans. Comp., Packaging and Manufacturing Technol, Part C, 21(1), (1998).
36. Yao K., Zhang L., Yao X., Zhu W., *Preparation and properties of barium titanate glass-ceramics sintered from sol-gel derived powders*, J. Mater. Sci. 32 (1997).
37. Ding Y., Osaka A., Miura Y., *Surface crystallization of lead titanate from glass enhanced by ultrasonic treatment with suspension*, J. non-Cryst. Solid, 176 (1994).

38. Qi L., Ma J., Cheng H., Zhao Zh., *Crystallization of sol-gel derived PbTiO₃-SiO₂ glass-ceramics*, J. Mater. Sci. Lett., 15 (1996).
39. Herzog A., *microcrystalline BaTiO₃ by crystallization from glass*, J. Amer. Ceram. Soc. 32, (1949).
40. Kuromitsu Y., Wang S.F., Yoshikawa Sh., Newnham R., *Interaction between barium titanate and binary glasses*, J. Mater. Sci., 77(2), (1994).
41. Burn I., *Flux sintered BaTiO₃ dielectrics*, J. Mater. Sci., 17, (1982).
42. Gorokhovskiy, A., Escalante-García, J.I., Mendoza-Suárez, G., Ruiz-Valdés, J.J., *Synthesis of Glass-ceramic materials in the system BaO-PbO-B₂O₃-Al₂O₃-TiO₂ system*. Glass Physics and Chemistry, 28 (6), 417-423, (2002).
43. Dutta A., Bharti C., Sinha T.P., *Dielectric relaxation in Sr(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃*. Physica B 403 (2008) 3389– 3393.
44. Brzozowski E., Castro M.S., *Grain growth control in Nb-doped BaTiO₃*. Journal of Materials Processing Technology 168, 464–470, (2005).
45. Patro P.K, Kulkarni A.R., Harendranath C.S., *Microstructure and dielectric properties of strontium barium niobate ceramics synthesized by partial coprecipitation*. Journal of the European Ceramic Society 23, 1329–1335, (2003).
46. Venet M., Eiras J.A., Garcia D., *Anisotropic properties in textured lead barium niobate compositions around the morphotropic phase boundary*, Solid State Ionics 180, 320–325, (2009).

47. Wang Lili, Sui Wanmei, Mu Kunchang, Luan Shijun, *Effect of silica sintering additive on the sintering behavior and dielectric properties of strontium barium niobate ceramics*, Journal of the European Ceramic Society 29, 1427–1432, (2009).
48. Guo-hua Chen, Bing Qi, *Effect of CASP glass doping on sintering and dielectric properties of SBN ceramics*, Journal of Alloys and Compounds 473, 414–417, (2009).
49. Mostafa M. Amini, Mehdi Mirzaee, *Effect of solvent and temperature on the preparation of potassium niobate by hydrothermal-assisted sol–gel processing*, Ceramics International 35, 2367–2372, (2009).
50. P. Haro-González, L.L. Martín, S. González-Pérez, I.R. Martín, *Formation of Nd³⁺-doped Strontium Barium Niobate nanocrystals by two different methods*, Optical Materials 32, 1389–1392, (2010).
51. P. Haro-González, I.R. Martín, L.L. Martín, D. Kowalska, J.M. Cáceres, *Crystallization effect on Tm³⁺–Yb³⁺ codoped SBN glass ceramics*, Optical Materials 32, 1385–1388, (2010).
52. Z. Yang, R. Gu, L. Wei, H. Ren, *Phase formation, microstructure and dielectric properties of Sr_{0.53}Ba_{0.47}Nb_{2-x}Ta_xO₆ ceramics*. Journal of Alloys and Compounds 504, 211–216, (2010).
53. X. Liu, H. Zhou, X. Chen, L. Fang, *Microwave dielectric properties of Ba₂Ti₃Nb₄O₁₈ ceramic doped with ZnO–B₂O₃–SiO₂ glass and its compatibility with silver electrode*, J. Mater Sci: Mater Electron, (2011).

54. J. Kim, D. Kim, S. Yoon, K. Hong, *Low temperature sintering and microwave dielectric properties of $Ba_3Ti_5Nb_6O_{28}$ with B_2O_3 and CuO addition*, J. Electroceram 17:439-443, (2006).
55. J. Kim, D. Kim, H. Jung, K. Hong, *Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of $Ba_5Nb_4O_{15}$ with ZnB_2O_4* , Journal of European Ceramic Society 26, 2015-2019, (2006).
56. R. Ratheesh, H. Sreemoolanadhan, S. Suma, M.T. Sebastian, *New high permittivity and low loss ceramics in the $BaO-TiO_2-Nb_2O_5$ composition*, journal of materials science: materials in electronics 9 (1998) 291-294.
57. X. Liu, H. Zhou, X. Chen, L. Fang, *Microwave dielectric properties of $Ba_2Ti_3Nb_4O_{18}$ ceramic doped with $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ glass and its compatibility with silver electrode*. J Mater Sci: Mater Electron.
58. Xiaobin L., huanfu Z., Xiuli C., Liang F., *Microwave dielectric properties of $Ba_2Ti_3Nb_4O_{18}$ ceramic doped with $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ glass and its compatibility with silver electrode*. J. Mater. Sci: Mater Electron, 540-546, (2011).
59. E. Brozozowski, M.S. Castro. *Grain growth control in Nb-doped $BaTiO_3$* . Journal of Materials Processing Technology 168, 464-470, (2005).
60. C. Mao, X. Sun, J. Du, O. Tang, *Preparation and dielectric properties of $Nb_2O_5-BaO-Na_2O-SiO_2$ glass-ceramic for energy storage capacitors*. Journal of Physics: Conference Series 152, (2009).
61. Spreyer F. Robert., *Thermal analysis of materials*, Ed. Marcel Decker, Inc. (1994).

62. Cullity B.D., Stock S.R., *Elements of X-ray diffraction*, Addison- Wesley publishing Company Inc., (1956).
63. Norma JISR-3520. *Water Resistance Test*. Japón 1983.
64. Norma GOST 10134-62. *Inorganic and Glass-Ceramics Materials. Method for the Determination of Chemical Resistance*. Rusia. 1962.
65. Haussonne J.M., Desgradin G., Bajolet P.H., Raveau B., *Barium titanate perovskite sintered with lithium fluoride*, J. Am. Ceram. Soc., 66, (1983).
66. Jose K.A., Mohanan P., *New high permittivity and low loss ceramics in the BaO-TiO₂-Nb₂O₅ composition*, Journal of materials science: Materials in electronics 9, 291-294, (1998).